



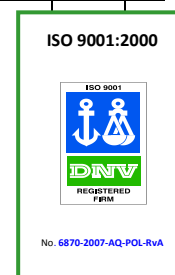
**UNIWERSYTET EKONOMICZNY**

**W POZNANIU**

**WYDZIAŁ TOWAROZNAWSTWA**

**KATEDRA TOWAROZNAWSTWA ŻYWNOŚCI**

---



**IZABELA CHROSTOWSKA-SIWEK**

**PRACA DOKTORSKA**

**ZWIĄZKI LOTNE JAKO WYRÓŻNIKI ZMIAN  
PRZECHOWALNICZYCH KAWY**

**PROMOTOR:**

dr hab. Andrzej Sobczyński, prof. nadzw. UE

**POZNAŃ 2011**

Panu Profesorowi Andrzejowi Sobczyńskiemu  
za opiekę naukową,  
cierpliwość, życzliwość  
i cenne wskazówki  
udzielone podczas realizacji niniejszej pracy,  
składam serdeczne podziękowania

**Moim Najbliższym**

## SPIS TREŚCI

<b>WSTĘP</b> .....	8
<b>1.CEL I ZAKRES PRACY</b> .....	9
<b>2. CZĘŚĆ LITERATUROWA</b> .....	11
2.1.Ogólne wiadomości o kawie .....	11
2.1.1.Produkcja kawy .....	11
2.1.2. Import i konsumpcja kawy w Polsce .....	13
2.1.3. Rynek kawy w Polsce .....	18
2.1.4. Kawa jako gatunek biologiczny .....	19
2.1.4.1. Pochodzenie .....	19
2.1.4.2. Systematyka .....	21
2.1.4.3. Wzrost, kwitnienie i owocowanie .....	23
2.1.5. Surowe ziarno.....	27
2.1.6. Zbiory.....	31
2.1.6.1. Obróbka ziarna .....	33
2.1.7. Palenie kawy .....	35
2.1.7.1. Proces palenia.....	35
2.1.7.2. Techniki palenia .....	37
2.1.7.3. Zmiany zachodzące w czasie palenia.....	39
2.2. Analiza związków lotnych kawy .....	41
2.2.1. Powstawanie aromatu.....	41
2.2.2. Zarys historyczny badań nad związkami lotnymi w kawie zielonej i palonej.....	44
2.2.3. Charakterystyka głównych klas związków lotnych w kawie palonej.....	50
2.3. Identyfikacja związków lotnych .....	57
2.4. Czynniki wpływające na obniżenie jakości kawy podczas przechowywania .....	66
2.4.1. Temperatura .....	67
2.4.2. Aktywność wodna.....	68

2.4.3. Dostępność tlenu .....	69
2.5. Procesy zachodzące w kawie palonej podczas przechowywania .....	70
2.5.1. Straty związków lotnych kawy .....	70
2.5.1.1. Utlenianie .....	70
2.5.1.2. Parowanie .....	71
2.5.1.3. Reakcje międzycząsteczkowe .....	71
2.5.1.4. Szybkość zaniku aromatu .....	71
2.5.2. Straty związków nielotnych kawy .....	74
2.5.3. Wzrost zawartości CO <sub>2</sub> w opakowaniach kawy mielonej .....	76
2.6. Ekstraktywność kawy .....	76
2.7. Kwasowość .....	77
2.8. Pakowanie kawy palonej .....	78
2.8.1. Funkcje opakowania .....	78
2.8.2. Techniki pakowania .....	80
2.9. Przechowywanie kawy .....	82
<b>3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....</b>	<b>84</b>
3.1. Przedmiot badań .....	84
3.2. Odczynniki, przyrządy i aparatura .....	85
3.3. Analiza fizykochemiczna kaw .....	86
3.3.1. Przygotowanie próbek kaw do badań fizykochemicznych .....	86
3.3.1.1. Oznaczenie wilgotności .....	87
3.3.1.2. Oznaczenie kwasowości .....	87
3.3.1.3. Oznaczenie ekstraktywności .....	88
3.3.1.4. Oznaczenie pH .....	89
3.3.1.5. Oznaczenie popiołu ogólnego .....	89
3.3.1.6. Oznaczenie popiołu nierozpuszczalnego w 10 % HCl .....	90
3.3.2. Oznaczenie kofeiny w ekstrakcie kawowym .....	91

3.3.3. Analiza związków lotnych kawy metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem techniki headspace .....	92
3.3.3.1. Przygotowanie próbek kaw do analizy HS-GC .....	93
3.3.3.2. Analiza związków lotnych kaw metodą HS-GC.....	93
3.3.3.3. Rejestracja i analiza wyników.....	94
3.3.4. Analiza profilu związków lotnych kaw z wykorzystaniem nosa elektronicznego	94
3.3.4.1. Przygotowanie próbek.....	95
3.3.4.2. Metodyka analizy .....	95
3.3.4.3. Rejestracja i analiza wyników.....	96
3.3.5. Zastosowanie analizy dyskryminacyjnej do charakterystyki kawy .....	96
3.3.6. Zastosowanie Analizy Głównych Składowych (PCA) do charakterystyki kawy .	99
<b>4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA .....</b>	<b>102</b>
4.1. Etap pierwszy .....	102
4.1.1. Badania o charakterze rozpoznawczym .....	102
4.1.2. Klasyfikacja kaw mielonych przy zastosowaniu analizy dyskryminacyjnej .....	102
4.1.2.1. Kawa Jacobs Krönung.....	102
4.1.2.2. Kawa Astra.....	107
4.1.2.3. Kawa Astra Marago .....	111
4.1.3. Klasyfikacja kaw mielonych przy zastosowaniu analizy głównych składowych PCA.....	117
4.2. Etap drugi .....	120
4.2.1. Charakterystyka badanych kaw na podstawie wyróżników fizykochemicznych	120
4.2.1.1. Kawy o różnym stopniu upalenia.....	120
4.2.1.2. Kawy pod względem gatunku i pochodzenia.....	122
4.2.2. Zawartości kofeiny w ekstrakcie kawowym .....	123
4.2.3. Ogólna analiza związków lotnych kaw metodą chromatografii gazowej przy wykorzystaniu techniki headspace .....	125
4.3. Etap trzeci - badania właściwe .....	138

4.3.1. Charakterystyka kaw świeżych mielonych na podstawie wyróżników jakościowych.....	138
4.3.1.1. Ocena zmian badanych parametrów fizykochemicznych w zależności od czasu przechowywania.....	140
4.3.2. Zawartość kofeiny w naparach kawowych w zależności od sposobu zaparzania	142
4.3.3.1. Ocena zmian zawartości związków lotnych w zależności od czasu przechowywania .....	143
4.3.3.2. Zastosowanie metody PCA do charakterystyki kawy – etap trzeci .	144
4.3.3.2.1. Klasyfikacja czterech badanych kaw świeżych .....	144
4.3.3.2.2. Klasyfikacja czterech badanych kaw przechowywanych .....	146
4.3.3.2.3. Klasyfikacja kawy Astra na podstawie sześciu kolejnych badań – kawy świeże i przechowywane.....	148
4.3.3.2.4. Klasyfikacja kawy Marago na podstawie sześciu kolejnych badań – kawy świeże i przechowywane .....	150
4.3.3.2.5. Klasyfikacja kawy Jacobs Krönung na podstawie sześciu badań .....	153
4.3.3.2.6. Klasyfikacja kawy Jacobs Balance na podstawie sześciu badań.....	155
4.4. Korelacja wyróżników fizykochemicznych kaw różnych.....	157
4.5. Analiza profilu związków lotnych za pomocą nosa elektronicznego.....	159
4.5.1. Klasyfikacja kaw świeżych .....	159
4.5.2. Klasyfikacja kaw przechowywanych.....	160
4.5.3. Zmiany profilu związków lotnych badanych kaw .....	161
<b>5. WNIOSKI.....</b>	<b>163</b>
<b>6. KILKA UWAG PODSUMOWUJĄCYCH .....</b>	<b>166</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>167</b>
<b>8. SPIS TABEL .....</b>	<b>178</b>
<b>9. SPIS RYSUNKÓW.....</b>	<b>180</b>
<b>10. SPIS WYKRESÓW .....</b>	<b>181</b>
<b>11. ANEKS .....</b>	<b>184</b>

## WSTĘP

Kawa jest najbardziej wartościowym towarem rolniczym. Obroty światowe kawy, pod względem kapitału zajmują drugie miejsce, zaraz po ropie naftowej. Pod ogólnym pojęciem *kawa* rozumie się pozbawione łupiny owocowej i w miarę możliwości łuski nasiennej, surowe lub palone, całe lub rozdrobnione ziarna roślin z gatunku *Coffea*, a także przyrządzany z nich napój. Spośród około 500 gatunków kawy tylko dwa mają największe znaczenie gospodarcze: *Coffea Arabica* i *Coffea Canephora* znana pod nazwą Robusta. Oba gatunki różnią się między sobą wyglądem, pochodzeniem, ale przede wszystkim aromatem. Kawa Arabika słynie z łagodnego i harmonijnego aromatu, natomiast aromat Robusty określa się jako ziemisty i surowy.

Aromat kawy jest jednym z najistotniejszych jej atrybutów, który w znacznym stopniu zależy od gatunku, warunków klimatycznych i glebowych, uprawy i przechowywania po zbiorze. Kształtuje się podczas palenia i zależy od warunków tego procesu. Reakcje rozpadu związków nielotnych zawartych w kawie surowej, piroliza, karmelizacja, reakcje Maillarda dają ostateczną kompozycję aromatu. Lotna frakcja kawy prażonej jest bardzo skomplikowaną mieszaniną różnych klas związków i żadna pojedyncza substancja nie posiada typowego zapachu kawowego. Rozwój metod chromatograficznych, w szczególności wysokosprawnej chromatografii gazowej, także zastosowanie spektrometrów masowych jako detektorów, pozwoliły na zidentyfikowanie w kawie palonej prawie 850 związków chemicznych należących do różnych grup: związków karbonylowych, furanów, pirazyn, fenoli, oksazoli, pirydyn i piroli, tiofenów i tiazoli, tioli i innych związków siarkowych i kwasów karboksylowych.

Starzenie się kawy powoduje zmiany we frakcji związków lotnych: spadek jakości jest wywołany głównie utlenianiem i ulatnianiem się związków niskowrzących. Właściwości sensoryczne kawy ulegają znacznemu obniżeniu, zapach kawy staje się płytki, a smak napoju jest kwaśny. Szczególnie niekorzystny wpływ ma obecność tlenu, pary wodnej, podwyższona temperatura i naświetlanie, dlatego też ważny jest sposób pakowania i przechowywania kawy. Najlepszą metodą zabezpieczającą kawę przed utratą jakości jest pakowanie pod zmniejszonym ciśnieniem, najslabiej chroni pakowanie w atmosferze powietrza.



# 1.CEL I ZAKRES PRACY

## **Cel główny**

Śledzenie procesu starzenia się kawy przy wykorzystaniu różnych metod w szczególności przez badania związków lotnych z opracowaniem wyników metodami statystyki wieloczynnikowej.

## **Cele szczegółowe**

Ocena towaroznawcza kaw na podstawie wyróżników fizykochemicznych, mająca na celu rozróżnienie i sklasyfikowanie kaw o różnym stopniu upalenia, gatunku i pochodzeniu, a także kaw podczas przechowywania.

Ogólna charakterystyka i klasyfikacja kaw pod względem gatunku i pochodzenia.

Badania etapu pierwszego i drugiego to badania wstępne, prowadzone w celu opracowania metod zastosowanych do analizy zmian zachodzących podczas przechowywania kawy (etap trzeci).

## **Zakres pracy**

Badania zostały podzielone na trzy etapy. W każdym z nich przedmiotem badań były różne gatunki kaw. Zakres prac wygląda następująco:

- I. Etap pierwszy – badania rozpoznawcze
  1. Śledzenie procesu starzenia się kaw w czasie dwóch tygodni;
  2. Ogólna analiza związków lotnych kawy bez identyfikacji jakościowej metodą chromatografii gazowej przy użyciu analizy fazy nadpowierzchniowej (static headspace);
  3. Zastosowanie statystyk wielowymiarowych: analizy dyskryminacyjnej i metody głównych składowych PCA do opracowania wyników.
- II. Etap drugi – kawy ziarniste – charakterystyka kaw ze względu na stopień upalenia i pochodzenie
  1. Oznaczenie standardowych wyróżników fizykochemicznych:
    - wilgotności,
    - kwasowości,
    - pH,
    - zawartości wyciągu wodnego (ekstraktywność),
    - zawartości popiołu ogólnego,
    - zawartości popiołu nierozpuszczalnego w 10 % roztworze HCl.

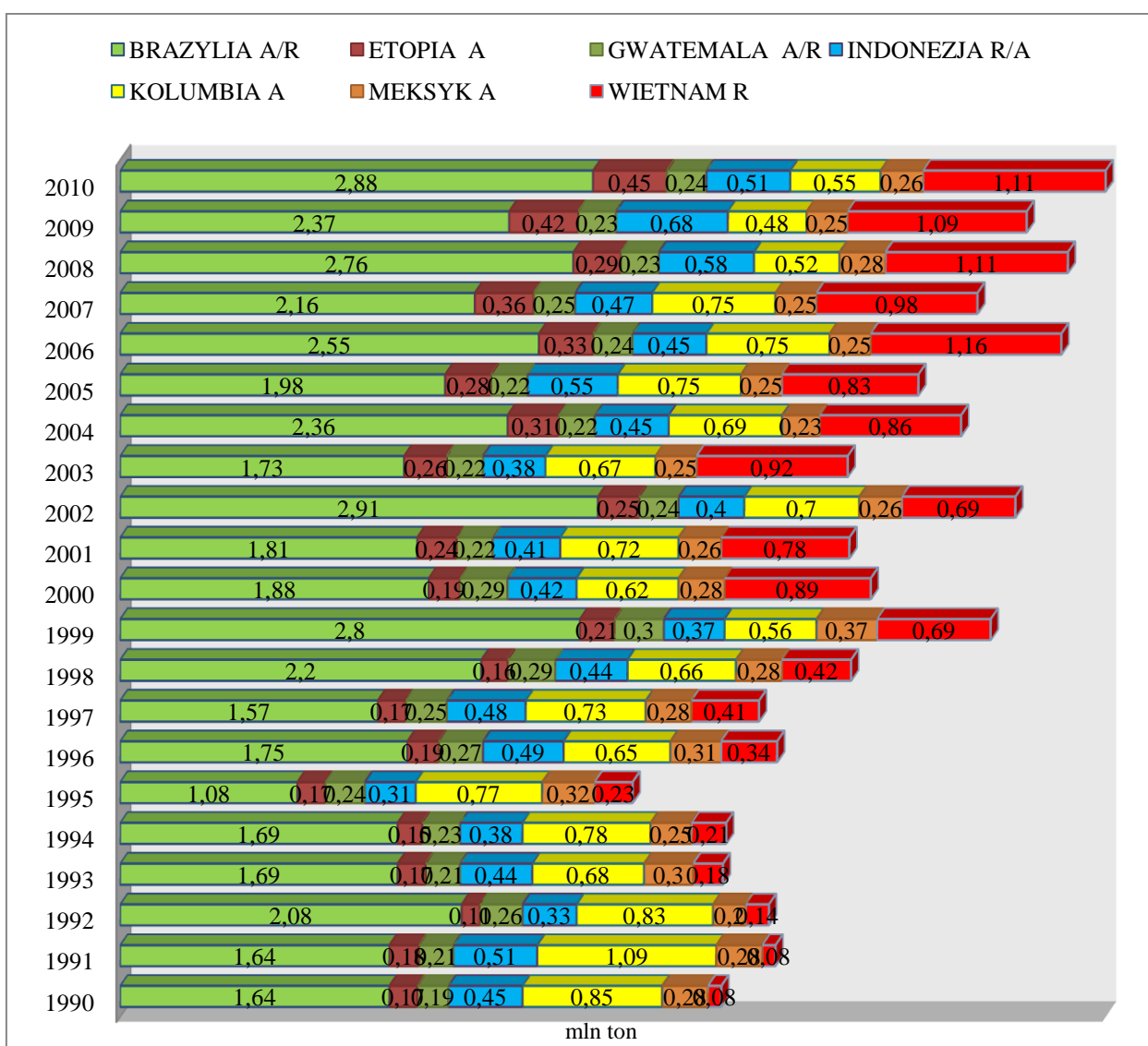
2. Oznaczanie zawartości kofeiny w ekstrakcie kawowym;
  3. Ogólna analiza związków lotnych kaw metodą chromatografii gazowej;
  4. Zastosowanie metody głównych składowych do klasyfikacji kaw.
- III. Etap trzeci – kawy mielone – badania właściwe, stanowiące główny cel tej rozprawy
1. Oznaczanie wyróżników fizykochemicznych kaw świeżych;
  2. Oznaczanie wyróżników fizykochemicznych kaw przechowywanych;
  3. Oznaczanie zawartości kofeiny w naparach kawowych w zależności od sposobu zaparzania;
  4. Badanie związków lotnych kaw metodą chromatografii gazowej przy użyciu technik analizy fazy nadpowierzchniowej;
    - a. Oznaczanie ilościowe związków lotnych dla kaw świeżych;
    - b. Ocena zmian zawartości związków lotnych kaw w czasie przechowywania;
    - c. Zastosowanie analizy głównych składowych PCA do charakterystyki kaw.
  5. Analiza aromatu kawy przy wykorzystaniu nosa elektronicznego.
    - a. Klasyfikacja kaw świeżych i przechowywanych;
    - b. Określenie zmian aromatu kaw przechowywanych;
    - c. Obróbka wyników uzyskanych przy pomocy nosa elektronicznego przy użyciu statystyk wielowymiarowych.

## 2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 2.1. Ogólne wiadomości o kawie

#### 2.1.1. Produkcja kawy

Kawa uprawiana jest w ponad 70 krajach, a w 50 z nich produkuje się ilości znaczące gospodarczo. Światowa produkcja ziarna kawowego w 2010 roku wynosiła 7,98 mln ton. Głównymi producentami kawy w 2010 roku były następujące państwa: Brazylia, Wietnam i Kolumbia, zapewniając 60 % światowej produkcji. Pozostali producenci kawy to Etiopia, Gwatemala, Indonezja i Meksyk [Zawadzka-Ben Dor, 2007; Raport ICO, 2011]. Poniższy wykres przedstawia czołowych producentów kawy na przestrzeni 20 lat.

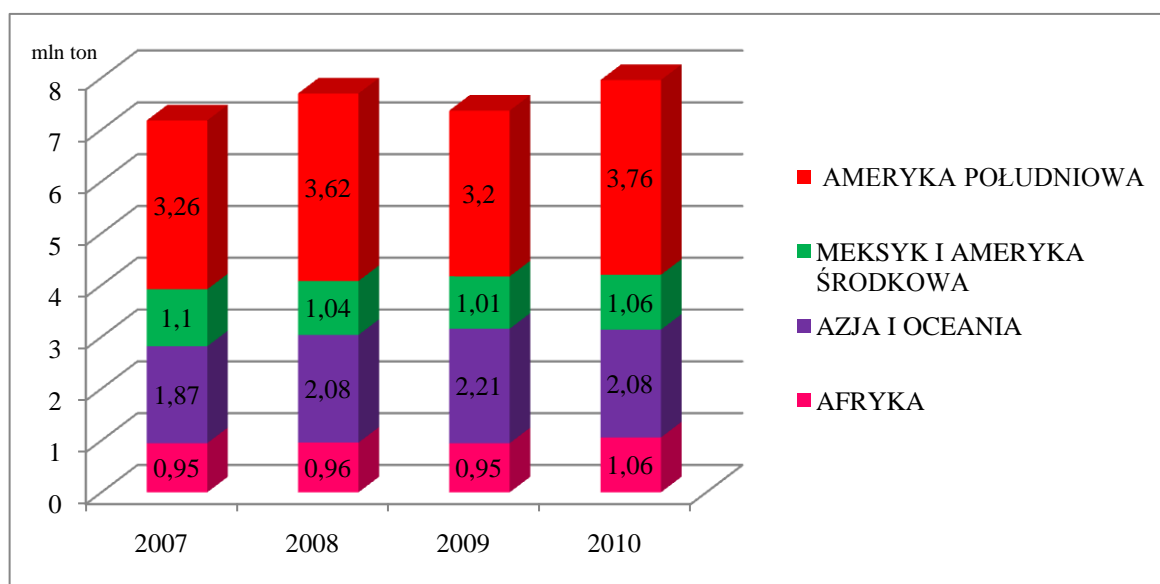


Wykres I-1. Czołowi producenci kawy na przestrzeni lat 1990-2010 (w mln ton)

Źródło: opracowanie własne, wg Raportu ICO, 2011

Z wykresu I-1 wynika, iż na przestrzeni lat zdecydowanie wzrosła produkcja ziarna kawowego w Wietnamie, obecnie przekracza ona 1 milion ton. Spowodowane jest to przede wszystkim czynnikami geograficznymi, a mianowicie bliskością położenia w stosunku do dynamicznie rozwijającego się rynku zbytu w Chinach. Drugim czynnikiem jest: cena ziarna, ze względu na gorszą jakość ziarno jest tańsze, co też ma znaczenie dla sprzedaży na rynkach „Państwa Środka”

Opierając się na danych Światowej Organizacji Kawy możliwy jest podział producentów kawy z uwzględnieniem poszczególnych kontynentów – wykres I-2.

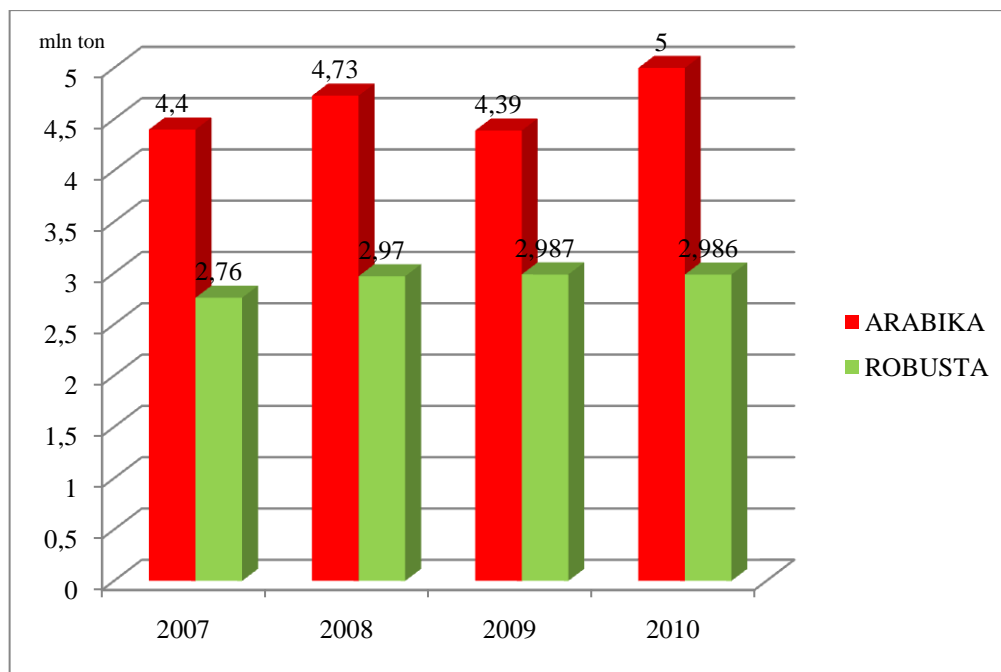


**Wykres I-2. Struktura geograficzna światowej produkcji kawy (w mln ton)**

*Źródło: opracowanie własne, wg Raportu ICO, 2011*

Z powyższego wykresu wynika, iż produkcja kawy w 2010 roku w porównaniu do 2009 wzrosła. Wg danych liczbowych Światowej Organizacji Kawy, wzrost produkcji wynosi 8,1 %. Największym producentem, pod względem kontynentów jest Ameryka Południowa – z produkcją na poziomie 3,76 mln ton kawy rocznie. Na drugim miejscu Azja i Oceania – 2,08 mln ton. Afryka i Meksyk produkują kawę na poziomie około 1 mln ton rocznie [Raport ICO, 2011].

Zwiększenie światowej produkcji kawy w 2010 roku przypisuje się wzrostowi produkcji Arabiki o 13,7 % w stosunku do roku 2009. Jeśli chodzi o Robustę to obserwuje się spadek jej produkcji o 0,1 %, co przedstawia poniższy wykres, który obejmuje również lata 2007 i 2008.



**Wykres I-3. Wielkość produkcji kawy w latach 2007-2010 z podziałem na gatunki kaw (w mln ton)**

*Źródło: opracowanie własne, wg Raportu ICO, 2011*

Największy udział w produkcji Arabiki w 2010 roku miała Południowa Ameryka, stanowił on 38% całkowitej produkcji kawy i 61% produkcji Arabki uwzględniając wszystkie kontynenty. Najmniej Arabiki produkuje Etiopia. Czołowym producentem Robusty w 2010 roku była Azja i Oceania z 23 % udziałem w skali światowej i 62 % w produkcji Robusty ogólnie. Najmniej Robusty produkuje się w Meksyku i Ameryce Środkowej – 0,1 % w ogólnej produkcji kawy [Rport ICO, 2011].

### **2.1.2. Import i konsumpcja kawy w Polsce**

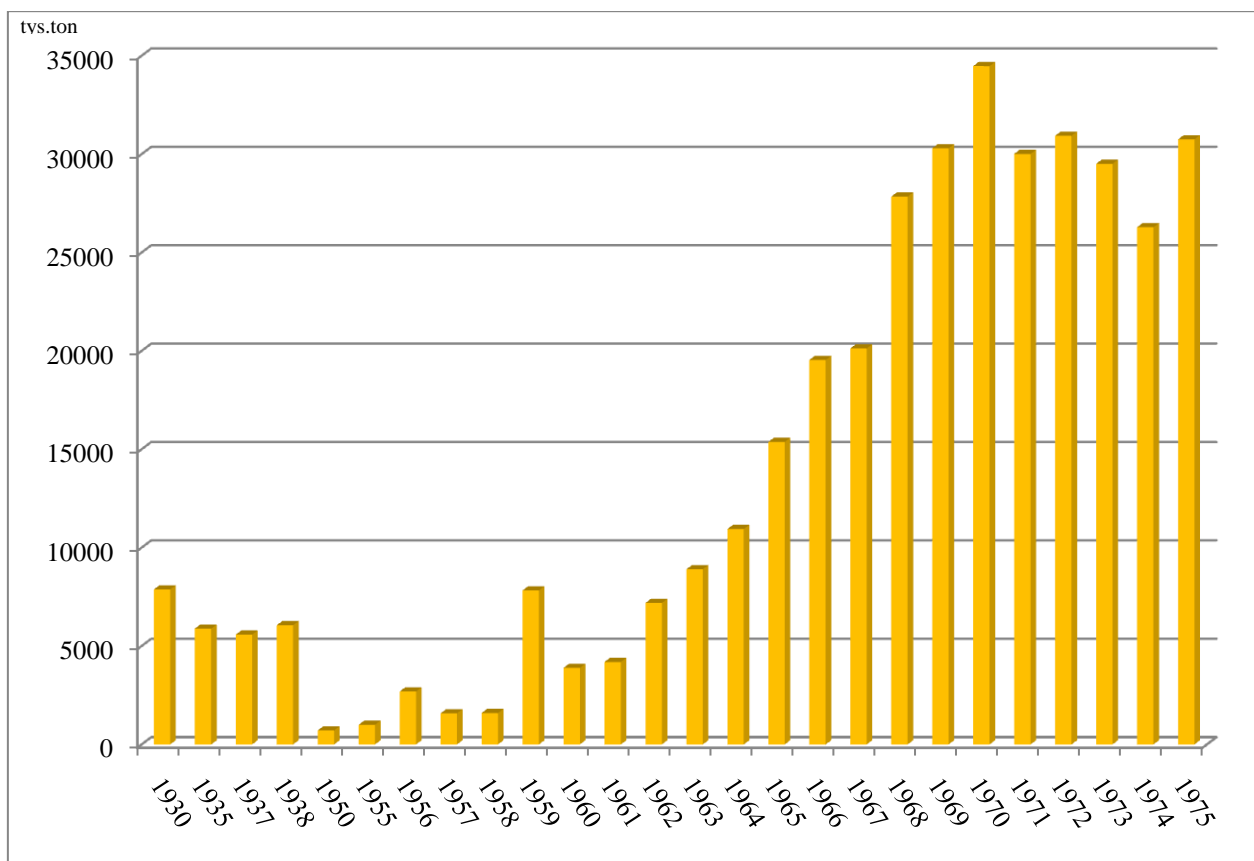
Jak podają Roczniki Statystyczne z lat 1930-1938, import kawy w okresie międzywojennym kształtował się na niskim poziomie, tzn. średnio 6000 ton, co w przeliczeniu na jednego mieszkańca dawało 0,15 – 0,20 kg. Ponad połowę importu stanowiła kawa z Brazylii, pozostała część pochodziła z Gwatemali, Kostaryki, Kolumbii i Kenii [GUS, 1939; Hrankowski, 1976].

Po drugiej wojnie światowej import kawy do Polski utrzymywał się na poziomie kilkuset ton rocznie. Dopiero w 1959 roku Polska podpisała z Brazylią wieloletnią umowę, w wyniku której do 1961 roku Brazylia była głównym dostawcą kawy na rynek polski. W późniejszym

okresie nastąpiło rozszerzenie dostawców kawy, w związku z czym do Polski trafiały kawy z Kolumbii, Ekwadoru, Indii i Angoli. Do drugiej połowy 50 lat XX wieku do Polski sprowadzano kawę głównie najdroższego gatunku, o dobrej jakości, *Santos Extra Prima*, ale równocześnie importowano jeszcze dwa innego gatunki: *Minas typ NY2* i *Rio NY2*. Import tych trzech kaw umożliwiał tworzenie mieszanek o obniżonej jakości. Już pod koniec lat 50 XX wieku wprowadzono na rynek dwa gatunki rynkowe kaw, o zróżnicowanych cenach i jakości. Jedną z nich to Wyborowa (brazylijska-Santos Extra Prime), kolejną to średniej wielkości Santos typ 4 i Parana typ 4. W drugiej połowie 1962 roku wprowadzona została mieszanka kaw indyjskich i kubańskich [Hrankowski, 1976].

W 1963 roku na rynku polskim pojawiła się Robusta pochodząca z Indii, Angoli i Ugandy. W latach 60 XX wieku znacznie ograniczony był import kaw z Brazylii, dopiero w połowie lat 70 XX wieku powraca import kawy z Brazylii [Hrankowski, 1976].

Poniższy wykres przedstawia import kawy surowej do Polski na przełomie lat 1930-1975.

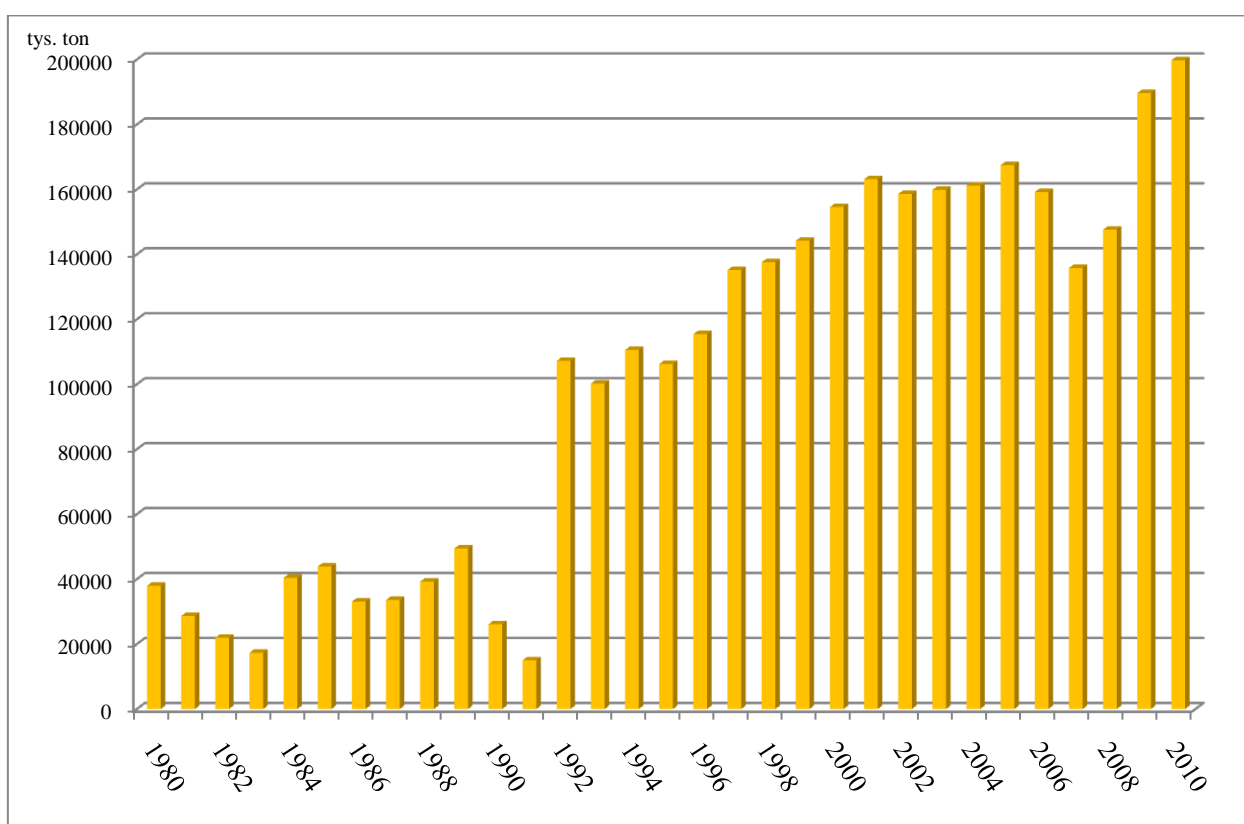


**Wykres I-4. Import kawy surowej do Polski w latach 1930-1975 (w tys. ton)**

Źródło: opracowanie własne, wg Hrankowski, 1976

Zgodnie z danymi podawanymi przez Światową Organizację Kawy w roku 1980 nastąpił nieznaczny wzrost importu kawy do Polski, a w ciągu następnych trzech znacznie spadł. W latach 1984-1987 import kawy utrzymywał się na poziomie 40 tysięcy ton. Wczesne lata 90 XX wieku przyniosły zdecydowany spadek importu kawy. Jednak sytuacja w kolejnych latach zmienia się diametralnie. W drugiej połowie 90 lat XX wieku import kawy utrzymywał się na poziomie ponad 100 tys. ton. W latach 2000-2006 można zauważyć zwiększenie importu do 160 tys. ton. W kolejnych dwóch latach widać ograniczenie importu do 130 tys. ton. Natomiast w latach 2009-2010 import wzrasta do 200 tys. ton [Raport ICO, 2010].

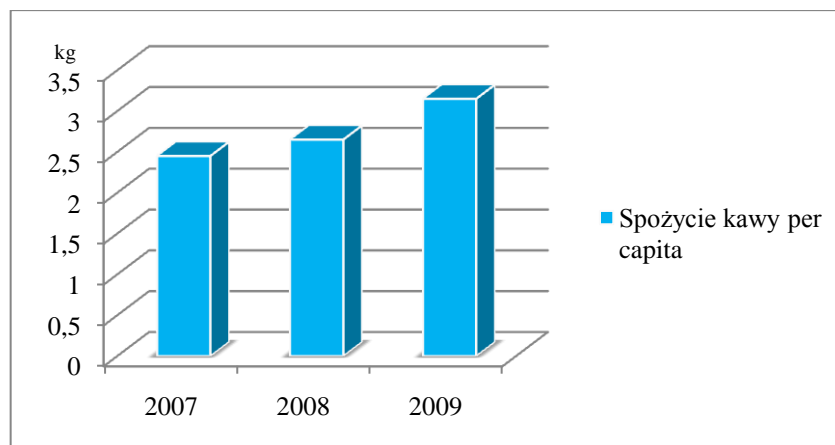
Poniższy wykres przedstawia import kawy na przełomie 30 lat 1980-2010.



**Wykres I-5. Import kawy surowej do Polski w latach 1980-2010 (w tys. ton)**

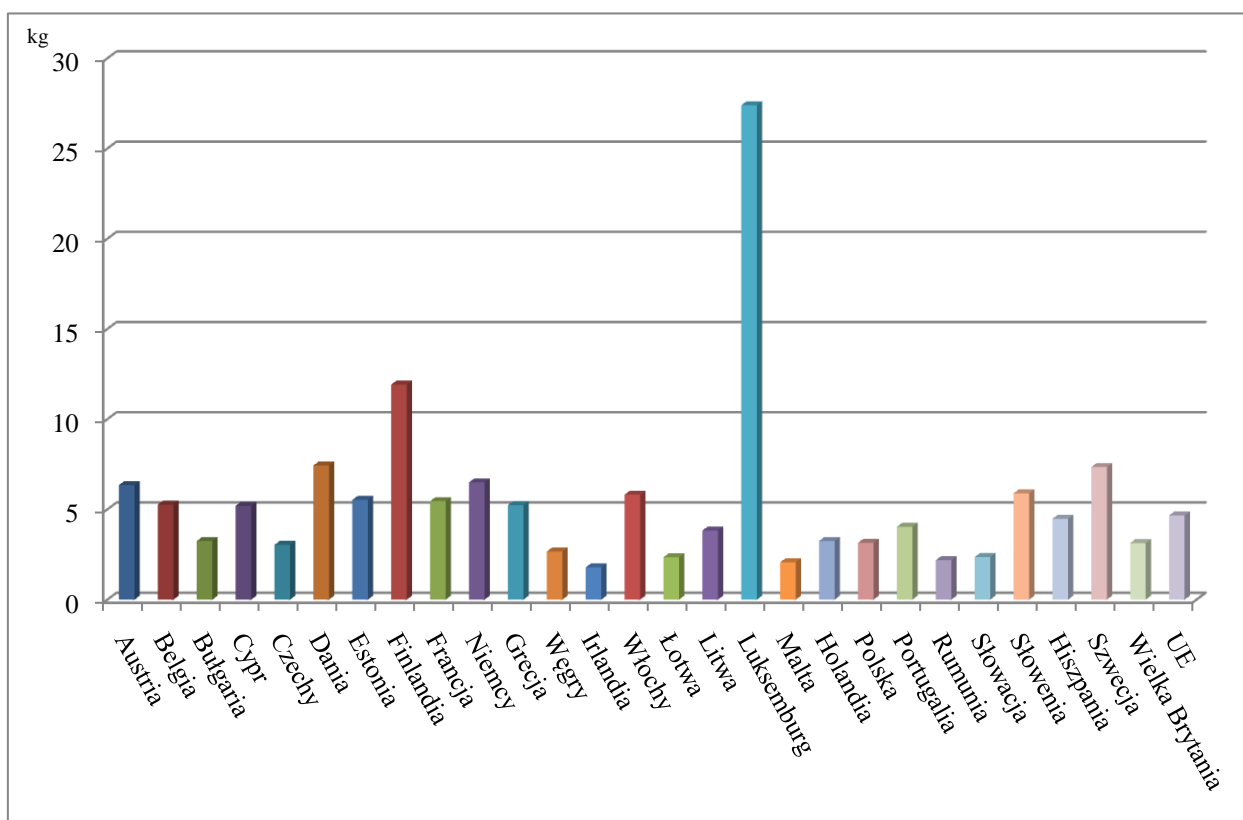
*Źródło: opracowanie własne, wg ICO*

Dane zawarte w raporcie Światowej Organizacji Kawy z marca 2011 wykazują, iż spożycie kawy w Polsce w 2009 roku w przeliczeniu na jednego mieszkańca wynosiło 3,15 kg, co stawia nas na równi z takimi krajami jak: Holandia, Wielka Brytania i Czechy-wykres I-7 [Zawadzka-Ben Dor, 2007; Raport ICO, 2011]. W porównaniu do lat ubiegłych spożycie kawy per capita w Polsce nieznacznie wzrosło, co przedstawia poniższy wykres.



**Wykres I-6. Spżycie kawy w Polsce w przeliczeniu na jednego mieszkańca w latach 2007-2009 (w kg)**

*Źródło: Opracowanie własne, wg ICO*



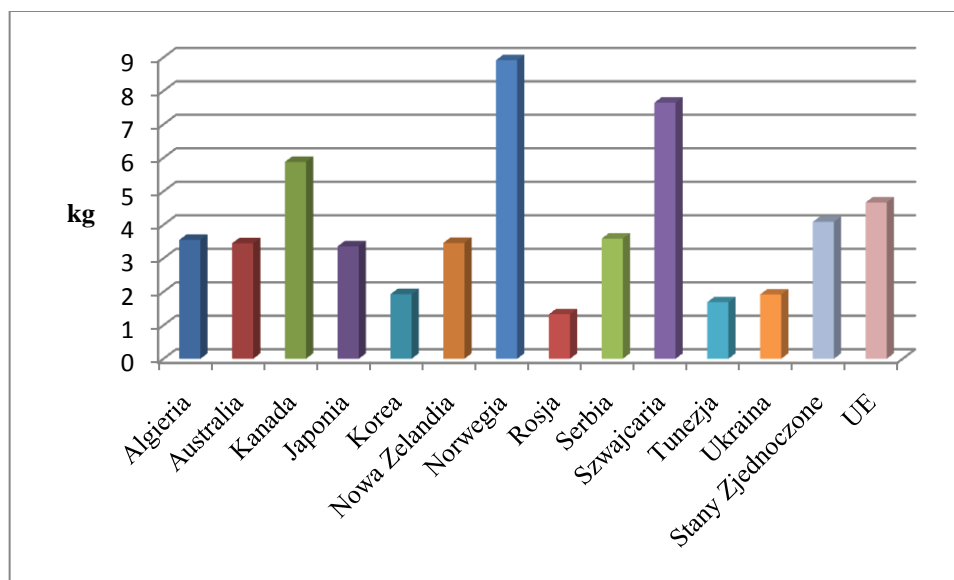
**Wykres I-7. Spżycie kawy w Unii Europejskiej w przeliczeniu na jednego mieszkańca w 2009 roku (w kg)**

*Źródło: Opracowanie własne, wg ICO*

Jak pokazuje powyższy wykres, do największych konsumentów kawy w 2009 roku w przeliczeniu na jednego mieszkańca należy Luksemburg (27,40 kg), na drugim miejscu plasuje się Finlandia (11,92 kg), a dalej Dania (7,44 kg) i Szwecja (7,35 kg). Najniższe



spożycie kawy obserwuje się w Irlandii (1,79 kg), Rumunii (2,19 kg) i Łotwie (2,35 kg) [Raport ICO, 2011]. W pozostałych krajach świata w porównaniu do średniego spożycia w krajach Unii Europejskiej wygląda następująco - wykres I-8



**Wykres I-8. Spożycie kawy w Europie i na świecie w przeliczeniu na jednego mieszkańca w roku 2009 (w kg)**

*Źródło: Opracowanie własne, wg ICO*

Biorąc pod uwagę dane z powyższego wykresu należy stwierdzić, iż spożycie kawy per capita najwyższe jest w Norwegii (8,92 kg), Szwajcarii (7,65 kg), a także w Kanadzie (5,88 kg). W pozostałych krajach spożycie jest na zdecydowanie niższym poziomie. Najniższe spożycie kawy obserwuje się w Rosji (1,33 kg). Światowa Organizacja Kawy nie podała jeszcze rzeczywistych danych odnośnie do konsumpcji kawy z 2010 roku. Dane zawarte w raporcie z kwietnia 2011 pokazują tylko dane szacunkowe, które wskazują wzrost konsumpcji kawy na świecie o 2,4 % [Raport ICO, 2011].

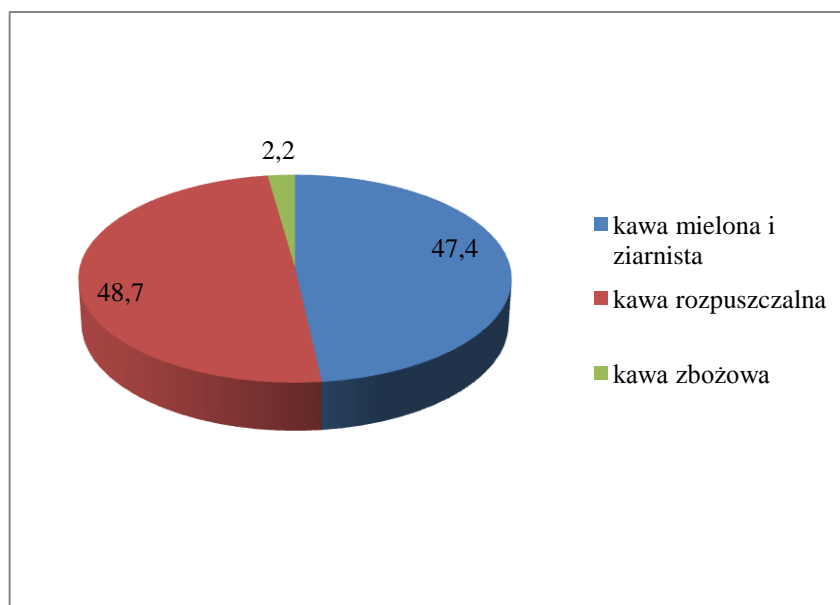
### 2.1.3. Rynek kawy w Polsce

W Polsce rynek kawy jest jednym z najdynamiczniej rozwijających się, dzieli się on na trzy segmenty:

- kawa ziarnista i mielona;
- kawa rozpuszczalna;
- kawa zbożowa.

Ostatnia grupa ma obecnie znaczenie marginalne. Natomiast spożycie kaw rozpuszczalnych w ostatnich 10 latach zdecydowanie wzrosło. Obecnie jej udział w rynku oceniany jest na około 49 %, a jeszcze 10 lat temu nie przekraczał 15 % [Kobielska, 2009].

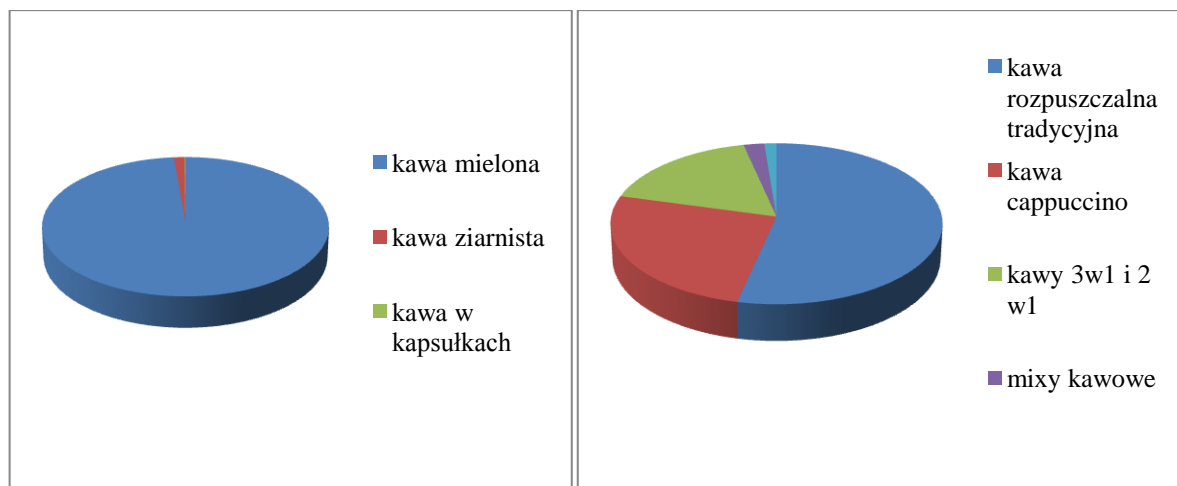
W ujęciu wartościowym szacowanym na 3 mld złotych rynek kawy w 2009 roku przedstawiał się następująco:



**Wykres I-9. Segmentacja rynku kawy w ujęciu wartościowym w 2009 (w %)**

*Źródło: Opracowanie własne, wg Kobielskiej, 2009*

Natomiast w ujęciu wielkości sprzedaży, szacuje się sprzedaż kawy na 87 mln kg, z czego 71 % stanowi kawa ziarnista i mielona (w tym 98,6 % to kawa palona mielona, tylko 1,3 % kawa ziarnista, 0,1 % to kapsułki z kawa mieloną), 25 % to kawy rozpuszczalne (w tym 53,8 % kawy rozpuszczalne tradycyjne; 25,9 % kawy cappuccino; 17,4 % kawy 3 w 1 i 2 w 1; 2,2 % mixy; 1,3 % Ice Coffee i Frappe) i 4 % kawy zbożowe [Kobielska, 2009].



**Wykres I-10. Segmentacja rynku kawy pod względem wielkości sprzedaży w 2009 (w %)**

*Źródło: Opracowanie własne, wg Kobielskiej, 2009*

Jak wynika z powyższych danych największą popularnością wśród Polaków cieszy się kawa palona mielona. Z roku na rok wzrasta również sprzedaż kaw ziarnistych, a co za tym idzie coraz bardziej popularne staje się domowe celebrowanie picia świeżo zmielonej i zaparzonej kawy. Niewielki odsetek stanowi kawa w kapsułkach. Ten segment kaw ceniony jest za bogaty smak i aromat, a także walory naturalne. Segment kaw rozpuszczalnych oferuje poza tradycyjną kawą rozpuszczalną szereg innych w urozmaiconych smakach i odmianach.

Czołowymi dostawcami kawy na polski rynek w 2009 roku byli: Kraft Foods (ok.20% udziału w rynku), Tchibo 16,5%, trzecie i czwarte miejsce z podobnym udziałem w rynku na poziomie 12 % zajmuje Strauss Cafe i Sara Lee. Do pozostałych dostawców należy 39,5 % rynku i są to między innymi Nestle, Woseba, Mokate, Poznańska Palarnia Kawy Astra, Biogran Skawina [Kobielska, 2009; Otto, 2010].

## **2.1.4. Kawa jako gatunek biologiczny**

### **2.1.4.1. Pochodzenie**

Pod pojęciem kawa należy rozumieć zarówno całe, palone ziarna, jak również produkty częściowo przetworzone tj. kawa instant, koncentraty kawowe, a także napoje gotowe do spożycia. Prawdopodobnie słowo kawa pochodzi od nazwy prowincji Kaffa w Etiopii. Nazwę wyprowadza się również od arabskiego słowa kahwa, co oznacza usuwający zmęczenie [Olejniczak, 2004]. O odkryciu kawy można przeczytać wiele legend. Jedna z nich mówi o arabskim pasterzu kóz, zwanym Kaldi, który odkrył pobudzające i orzeźwiający działanie kawy patrząc na swoje kozy, które po zjedzeniu owoców z pobliskiego drzewa zaczęły

*zachowywać się dziwnie. Pasterz spróbował sam czerwonych owoców i stwierdził, że zniknęło zmęczenie. Myśląc, że to cud udał się do najbliższego klasztoru i opowiedział całą historię. Zakonnik biorąc to za dzieło szatana wrzucił przyniesione przez pasterza owoce do ognia, a po chwili pomieszczenie wypełniło się przyjemnym aromatem. Wtedy zakonnik uznał to za dzieło Boga i zarządził by jak najszybciej wyjąć ziarna z ognia. A następnie wymieszano je z wodą by reszta zakonników mogła rozkoszować się smakiem i aromatem cudownego napoju.*



Istnieją rozbieżności co do daty sprowadzenia kawy do Europy. Wg Clarka została sprowadzona w 1600 roku przez Turków, inne źródła podają, że to angielski dyplomata i poseł do krajów Orientu Anthony Shery przywiózł ją do Londynu w celach badawczych. Do Wenecji trafiła w 1615 roku dzięki kupcom. Zwano ją wtedy „arabskim winem”. Z czasem trafiła do wszystkich zakątków Włoch, m.in. w 1625 roku do Rzymu [Clarke, Macrae, 1985].



W 1650 roku w Oxfordzie otwarto pierwszą kawiarnię, w ciągu następnych 25 lat otwarto ich około 3000. Za ciekawostkę można uznać fakt, iż założycielem pierwszej kawiarni w Wiedniu był Polak Franciszek Jerzy Kulczycki, który po zwycięskiej bitwie pod Wiedniem zabrał część łupów pozostawionych przez Turków w postaci worków kawy. Miało to miejsce w 1683 roku, a kawiarnia została nazwana „Zur Blaue Flasche” [Clarke, Macrae, 1985].

Do Polski kawa dotarła na przełomie XVII i XVIII wieku [Olejniczak, 2004]. A w samym Poznaniu kawiarnie pojawiły się pod koniec XVIII wieku. Pierwszą z nich otworzył Jan Geisler w 1784 roku przy ulicy Wronieckiej [Rum, 2004].

Należy też wspomnieć, iż kawa stała się inspiracją dla wielu polskich pisarzy, którzy chwalili i czcili zalety napoju, m.in. Adam Mickiewicz opisał ceremoniał picia kawy w „Panu Tadeuszu” [Rum, 2004].

„Takiej kawy jak w Polsce nie ma w żadnym kraju,  
W Polsce, w domu porządnym, z dawnego zwyczaju,  
Jest do robienia kawy osobna niewiasta,  
Nazywa się kawiarka; ta sprowadza z miasta  
Lub z wicin bierze ziarna w najlepszym gatunku,  
I zna tajne sposoby gotowania trunku,  
Który ma czarność węgla, przejrzystość bursztynu,  
Zapach moki i gęstość miodowego płynu.  
Wiadomo, czym dla kawy jest dobra śmietana;  
Na wsi nietrudno o nie: bo kawiarka z rana  
Przystawiwszy imbryki, odwiedza mleczarnie  
I sama lekko świeży nabiału kwiat garnie  
Do każdej filiżanki w osobny garnuszek,  
Aby każdą z nich ubrać w osobny kożuszek...”

Zdecydowanie mniej spektakularna była historia uprawy kawy na świecie. Próba jej przesiedlenia wygląda następująco. Początkowo Arabowie byli jedynymi dostawcami kawy. Pierwsza sadzonka została przemycona do Indii w 1600 roku. W 1658 roku uprawę na wielką skalę rozpoczął osadnik holenderski na Sri Lance. Kontynuacją tych plantacji była uprawa kawy na Jawie w 1696, a w rezultacie w 1711 roku sadzonki trafiły drogą morską do Amsterdamu. Konsekwencją tego była produkcja sadzonek i nasion w Ogrodzie Botanicznym w Amsterdamie, które później sklasyfikowane zostały jako *C. arabica* (odmiana *typica*). Następnie w 1714 roku jedną z nich wręczono królowi Francji Ludwikowi XIV. Stała się ona prekursorem wielu milionów krzewów kawowych rosnących do tej pory w południowej i centralnej części Ameryki. W tym samym czasie Francuzi założyli na jednej z wysp Oceanu Indyjskiego - Bourbon plantacje z sadzonek pochodzących bezpośrednio z Arabii. Do tej pory najważniejszymi odmianami kawy Arabiki są *bourbon* i *typica* [Clarke, Macrae, 1985; Rum, 2004; Bonenberg, 2007].

#### **2.1.4.2. Systematyka**

Kawowiec został opisany przez Jusieu w 1713 roku jako „*Jasminum arabicum, lauri folio, cujus femen apudnos coffee decitur*”, co oznaczało: *Arabski jaśmin z laurowymi liśćmi i ziarnem zwanym kawą* [Wintgens, 2004]. Następnie Linneusz w roku 1753 opublikował klasyfikację gatunku *C. arabica* pochodzącego z Arabii.



**Rysunek I-1. Kawowiec wg Linneusza**

Pozostałe gatunki kawy odkrywano podczas wypraw badawczych prowadzonych od XVIII wieku w tropikalne regiony Afryki i wschodnich Indii. Wyprawy, które początkowo odbywały się tylko na wyspy Bourbon i Zanzibar, także w obszary przybrzeżne (Mozambik), z czasem docierały do środkowych regionów Afryki [Wintgens, 2004]. Opisane gatunki to:

- Gatunek *C.mauritiana*, w wyspie Bourbon, opisana przez Lamarcka w 1783;
- *C.racemosa* opisana przez Loureiro w Mozabiku w 1790;
- *C.liberica* odkryta w Sierra Leone w 1792 i w Liberii w 1841;
- *C.stenophylla* i *C.liberica* odkryta w 1840 w Konakri;
- *C.canephora* i *C.congenis* – dolina rzeki Kongo 1880-1900.

Hiern w 1877 roku po raz pierwszy opisał roślinność podzwrotnikową biorąc pod uwagę również 10 gatunków kawy. Nowe gatunki kawy zostały opisane przez Europejczyków, podczas kolonizacji państw afrykańskich [Wintgens, 2004], w następujących wydawnictwach

- Monografia Froehnera w 1898 na temat kawy i gatunków jej pokrewnych;
- Słownik systematyki kawy – Chevalier 1938 i 1947.

Różnego rodzaju klasyfikacje powstające wcześniej były niekompletne i zagmatwane. Prawdą jest też, że do tej pory ze względu na dużą różnorodność gatunków - 500 i 6000 rodzajów, botanicy nie są zgodni co do dokładnej systematyki kawy. Natomiast wiemy, że rodzaj botaniczny *Coffea* należy do rodziny marzanowatych *Rubiacea*. Produkcja kawy bazuje na dwóch gatunkach: *Coffea arabica* (Arabika) i *Coffea canephora* (Robusta). W literaturze mówi się również o trzecim gatunku *Coffea liberica*, który stanowi mniej niż 1 % światowej produkcji kawy [Eichler, 1976; Clarke, Macrae 1985; González i wsp., 2001; Sondhal i wsp., 2001; Wintgens, 2004; Bonenberg, 2007; Bröhan i wsp. 2009].



### **2.1.4.3. Wzrost, kwitnienie i owocowanie**

Roślina zwana kawą jest wiecznie zielonym drzewem, który rosnąc dziko osiąga 4-6 m wysokości (Arabika), a nawet 8-12 m (Robusta). Przy mechanicznych zbiorach na plantacjach w Brazylii oba gatunki przycina się do wysokości 2 lub 3 m [Hrankowski, 1976, Van der Vossen, Browning, 1978], wtedy mają one postać krzewów [Illy, 2002]. Lancetowate, skórzaste w dotyku liście (długość 8-15 cm, szerokość 4-6 cm) o długich ogonkach osadzone są na gałązkach. Korzeń kawowca jest palowy i sięga głębokości 1- 2,5 m, ma też liczne korzenie boczne [Clarke, Macrae, 1985; Rum, 2004; Vincze, Vatai, 2004, Bonenberg, 2007].



**Rysunek I-2. Plantacja kawy**

Kawowiec potrzebuje trzech lat na rozwój do pierwszego kwitnienia. Jednak zanim pojawią się owoce mija dalsze 10 lub więcej miesięcy, co uzależnione jest od gatunku i rodzaju. Kawowce z gatunku Arabika są zdolne do samozapylenia, pozostałe gatunki zapyłane są przez owady i wiatr [Eichler, 1976; Illy, 2002].

Kwiat kawowca jest biały, kształtem i zapachem przypomina kwiat jaśminu, co przedstawia poniższe zdjęcie.



**Rysunek I-3. Kwiat kawowca**

Kwiaty wyrastają z szypulek liści i przekwitają bardzo szybko. Czas trwania kwitnienia uzależniony jest od regionu upraw. W wielu regionach na jednym krzewie są równocześnie kwiaty, niedojrzałe owoce i już dojrzałe, co pozwala na całoroczne zbiory [Eichler, 1976; Rum, 2004].



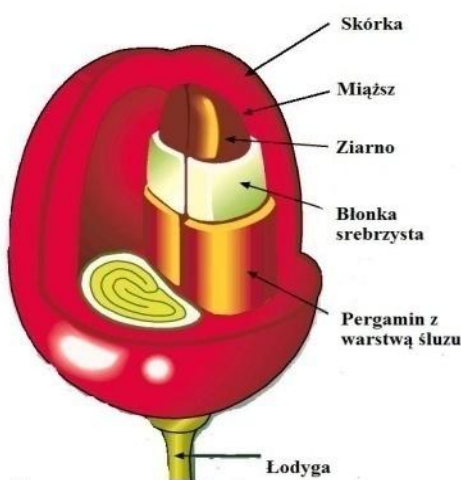
**Rysunek I-4. Krzew kawowy**

Z zapylnych kwiatów kawowca rozwijają się owoce, należące do pestkowców, noszą nazwę trześni. Ich kształt i wielkość przypomina owoce wiśni, w literaturze spotyka się nazwy



wiśnia i jagoda. Owoce osadzone są na krótkich szypułkach, a długość owocu w zależności od gatunku waha się od 12-18 mm dla Arabiki i 8-16 mm dla Robusty [Eichler, 1976; Clarke, Macrae, 1985; Rum, 2004]. Owoce drzewa kawowego składa się z, rysunek I-5:

- skórka (egzokarp) – w miarę dojrzewania zmienia barwę z zielonej przez żółtą do ciemnowiśniowej,
- miąższ (mezokarp) – o barwie biało-żółtej, zawiera dwa spłaszczone z jednej strony ziarna kawy.



**Rysunek I-5. Przekrój przez owoc kawowca**

*Źródło: wg Eichler, 1976*

Dwa półokrągłe ziarna usadowione są w miąższu przylegając do siebie stroną płaską, rysunek I-5. Czasem owoc zawiera tylko jedno okrągłe ziarno, tzw. ziarno perłowe. Nasiona okrywa cienka, mocno przylegająca błonka zwana skórka srebrzysta, która pokryta jest twardą łuską pergaminową (endokarp), luźno przylegająca. Rozmiary, kształty i barwa ziarna różnią się znacznie w zależności od gatunku kawy – patrz tabela [Eichler, 1976; Freitas, Mosca, 1999; Silvarolla i wsp., 2000; González i wsp., 2001; Ersk, 2003; Ricketts i wsp. 2004; Serra i wsp. 2005]



**Rysunek I-6. Owoc kawowca**

**Tabela I-1. Charakterystyka porównawcza kaw wg gatunku**

	Arabica	Robusta
		
Pochodzenie	Wschodnia Afryka Etiopia Wyżyny, góry 1000-2400 m	Centralna i zachodnia Afryka Niziny
Data pierwszej plantacji	VI wiek	1900-1910
Wysokość dziko rosnących drzew (m)	4-6	8-12
Wysokość drzew na plantacjach (m)	2,5-3	2,5 – 4
Zapylenie	samozapylenie	Zapylenie poprzez wiatr i owady
Liczba chromosomów	Tetraploidalna 2n=44	Diploidalna 2n=22
Owoce		
Długość (mm)	12-20	9-16
Szerokość (mm)	8-14	7-13
Grubość (mm)	7-10	5-12
Kształt (mm)	eliptyczny	Okrągły
Barwa ziarna	Żółtoszara do niebieskoszarej	Żółtozielona do niebieskozielonej
Ukorzenienie	Głęboko - korzeń palowy nie wykształcony	Płytke ukorzenienie - wykształcony korzeń palowy
Gęstość sadzenia (roślina/ha)	1000-5000	800-2000

Czas od kwitnienia do owocowania (miesiące)	8-9	10-11
Wiek owocowania (lata)	3	2-3
Plony (kg/ha)		
Małe	300	300
Średnie	600	600-1200
Wysokie	1200	1200-2000
Bardzo wysokie	pow.1200	pow.2300
Wysokość dla optymalnej produkcji w strefie tropikalnej (m n.p.m.)	900-1800	200-900
Opieka potrzebna w produkcji	Znacząca	Średnia
Odporność na suszę	Całkowita	Średnia
Więdnięcie podczas suszy	Małe	Bardzo szybkie
Opadanie dojrzałych owoców	Spadają z drzew	Utrzymują się na drzewach
Odporność na choroby		
Rdza liści	Wrażliwa	Odporna
Choroby owoców	Wrażliwa	Odporna
Temperatury uprawy (°C)		
Optymalna	18-22	20-25
Minimalna	16	
Maksymalna	26	
Ekstremum	7-30	14-30
Opady	1500-1800 mm – 2-3 miesiące suszy	1500-3000 mm 1-3 miesiące suszy
Relatywna wilgotność dla upraw (%)	60-70	80-90
Liczba godzin nasłonecznienia	1900-2200	1900-2200

*Źródło: wg Wintgens, 2004*

### **2.1.5. Surowe ziarno**

W rozdziale 2.1.4.3. opisane zostały różnice pomiędzy Arabiką a Robustą [Eichler, 1976; Clarke, Macrae, 1985; Krivan i wsp. 1993; Haswell, Walmsley, 1998; Martin i wsp. 1998; Martin, 1999; Silvarolla, 2000; Soliman, 2005; Almes i wsp., 2009]. Należy jednak zaznaczyć, że te dwa gatunki nie tylko różnią się wyglądem, barwą, ale przede wszystkim

składem chemicznym surowego ziarna. Tabela I-2 zawiera porównanie składu chemicznego surowych ziaren obu gatunków. Skład ten oprócz różnic gatunkowych i odmianowych, zależy również od kilku innych czynników:

- sposobu uprawy,
- stopnia dojrzałości,
- warunków magazynowania.

**Tabela I-2. Porównanie składu chemicznego surowego ziarna kawy**

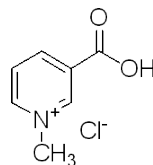
	<b>Arabika (% suchej masy)</b>	<b>Robusta ( % suchej masy)</b>
Kofeina	1,2	2,2
Lipidy	16	10
Kwasy chlorogenowe	6,5	10
Kwasy alifatyczne	1,7	1,6
Trygonelina	1,0	0,7
Aminokwasy	10,3	10,3
- wolne	0,5	0,8
Związki mineralne	4,2	4,4
-potas	1,7	1,8
Węglowodany	58,9	60,8
- monosacharydy	0,2-0,5	0,2-0,5
- sacharoza	6-9	3-7
- polisacharydy:	43-45	46,9-48,3
● Arabinoza	3,4-4,0	3,8-4,1
● Mannoza	21,3-22,5	21,7-22,4
● Glukoza	6,7-7,8	7,8-8,7
● Galaktoza	10,4-11,9	12,4-14,0
● Ramnoza	0,3	0,3
● Ksyloza	0-0,2	0-0,2
	<b>Arabika (g/kg)</b>	<b>Robusta (g/kg)</b>
Kwasy karboksylowe		
- kwas chinowy	5,4	3,5
- kwas jabłkowy	5,9	3,4
- kwas cytrynowy	12,8	9,1
- kwas fosforowy	1,2	1,7

Źródło: Navarini i wsp. 1999;

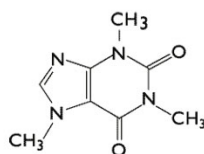
Jak widać z danych zawartych w tabeli I-2, Arabika zawiera więcej trygoneliny, podczas gdy Robusta charakteryzuje się większą zawartością kofeiny i kwasów chlorogenowych, związki te silnie wpływają na jakość naparów kawowych [Eichler, 1976; Maetzu i wsp. 2001; Rum, 2004; Stalmach i wsp. 2006]. Poniżej przedstawiono charakterystykę głównych składników ziarna kawowego.

- Woda – zawartość wody w zielonych ziarnach uzależniona jest od metody obróbki ziarna, a także od warunków przechowywania, jej wartość waha się od 9 do 13 % [Eichler, 1976].
- Popiół i związki mineralne – kawa zielona zawiera m.in. 4 % związków mineralnych, z tego 40 % stanowi potas. Zawartość związków mineralnych zależy również od sposobu obróbki ziarna, a także od składu nawozów używanych na plantacjach [Eichler, 1976; Martin i wsp. 1999; Mazzafera, 1999].
- Węglowodany - całkowita zawartość węglowodanów w suchej masie surowego ziarna wynosi powyżej 50 %: w ich skład wchodzi mono-, oligo- i polisacharydy [Eichler, 1976].
- Glikozydy – ziarna Arabiki zawierają znacznie więcej glikozydów niż ziarna Robusty [Eichler, 1976].
- Kwasy chlorogenowe – są grupą kwasów fenolowych i ich estrów. Ich zawartość wynosi około 10 % masy zielonego ziarna [Eichler, 1976; Oliveira i wsp., 2005; Stalmach i wsp. 2006].
- Aminokwasy, peptydy i proteiny – zawartość wolnych aminokwasów wynosi około 12 % i zależy od czynności wykonywanych po zbiorach. Występują w cytoplazmie w formie niezwiązanej i w ścianach komórkowych w formie związanej [Eichler, 1976].
- Trygonelina – to związek zawierający w swojej cząsteczce azot. Jej zawartość zależy od gatunku kawy, tzn. w arabice 0,3-0,6 %, w robuście 0,3-0,9 %. Jest związkiem wpływającym na kształtowanie się aromatu kawy, ponieważ ulegając rozkładowi podczas palenia tworzy związki lotne. Z rozkładu trygoneliny powstają: kwas nikotynowy, ester metylowy kwasu nikotynowego,

pirydyna, metylopirydyna i 29 innych związków lotnych [De Maria, 1995; Oliveira i wsp., 2005].

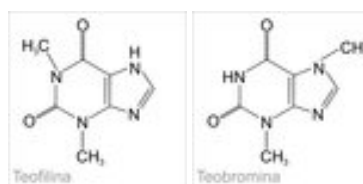


- Kofeina – właściwa nazwa to 1,3,7-trimetylo-2,6-dioksypuryna lub 1,3,7-trimetyloksantyna – to najważniejszy alkaloid w kawie, należy do pochodnych purynowych. Średnia zawartość kofeiny wynosi 1,2-1,3% w Arabice i 2,2-2,4 % w Robuście. Jest białym związkiem o temperaturze topnienia 236<sup>0</sup>C, sublimuje w 178<sup>0</sup>C. Kofeina charakteryzuje się gorzkim smakiem: odpowiada za 10 % smaku kawy. Nie posiada zapachu [Eichler, 1976; De Maria i wsp., 1995; Mazzafera, 1999; Silvarolla i wsp., 2000; Ily, 2002; Oliveira i wsp., 2005; Babu i wsp. 2007; Frankowski i wsp., 2008].



Oprócz kofeiny w kawie występują w małych ilościach dwa inne alkaloidy purynowe:

- teofilina (1,3-dimetyloksantyna)
- teobromina (3,7-dimetyloksantyna).



- Lipidy – zawartość tłuszczu w surowej kawie wynosi ok. 15 %. W robuście jest ich znacznie mniej. W kawie wyróżnić można ponadto [Eichler, 1976]:
  - kwasy tłuszczowe,
  - sterole,
  - diterpeny,
  - tokoferole,

- wosk – m.in. 0,25 % na zewnętrznej powłoce ziarna.
- Związki lotne – zidentyfikowano około 180 substancji lotnych w zielonych ziarnach kawy. Ogólna ich zawartość w obu gatunkach kawy jest podobna, ale w arabice wyższy jest poziom terpenów i związków aromatycznych [Eichler, 1976].

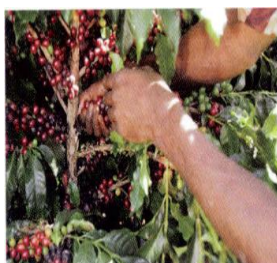
### 2.1.6. Zbiory

Odpowiednie przygotowanie do zbiorów jest gwarancją dobrej jakości kawy [Viani, 2002; Stegen, 2003; Franca i wsp. 2005; Silva i wsp., 2005]. Charakteryzują się dużą starannością poszczególnych etapów, na miesiąc przed zbiorami maszyny i urządzenia są sprawdzane, myte i konserwowane [Illy, Viani, 2005]. Na cykl produkcyjny ma wpływ wiele czynników, m.in.:

- okrycie ziemi,
- pielęgnacja roślin,
- odporność na choroby.

W zależności od gatunku kawy owoce dojrzewają kilka miesięcy: kawa Arabika od 6 do 8 miesięcy, a Robusta 9-11 miesięcy. Najczęściej otrzymuje się jeden zbiór w roku. Jednakże w regionach tropikalnych mogą wystąpić dwa kwitnienia i dwa zbiory, ma to związek z przejściem pory suchej i deszczowej. Czas zbiorów jest również zróżnicowany i uzależniony od szerokości geograficznej i wysokości nad poziomem morza. I tak w krajach na północ od równika zbiory trwają od września do grudnia, a na południu od kwietnia do sierpnia [Erski, 2003]. Rozpoczęcie zbiorów jest równoznaczne z dojrzałością 95 % owoców.

Zbiór owoców odbywa się w dwojaki sposób. Pierwszy z nich to zbiór jednokrotny, zwany **stripping** [Clarke, Macrae, 1985; Bonenberg, 2007].



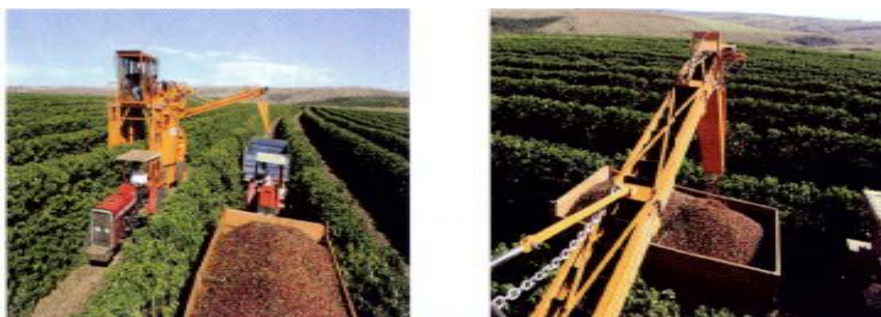
**Rysunek I-7. Zbiór jednokrotny**

Polega on na tym, iż gałązki pozbawiane są owoców w tym samym czasie: strząsane są na ziemię lub specjalne płachty. Jednak oprócz dobrych owoców można znaleźć owoce niedojrzałe, zielone, przejrzałe i suche, co ma zdecydowanie zły wpływ na jakość produktu końcowego. Drugi sposób to zbiór wielokrotny, zwany **ręczny picking** [Clarke, Macrae, 1985; Bonenberg, 2007].



**Rysunek I-8. Zbiór wielokrotny**

Dojrzałe owoce zbierane są ręcznie do koszy lub toreb. Ten sposób zbiorów stosuje się najczęściej w regionach, gdzie pada deszcz i kwitnienie występuje więcej niż raz w roku. Jest to proces pracochłonny i czasochłonny, ale zapewnia zbiór kawy dobrej jakości. W literaturze mówi się o trzecim sposobie – **zborze mechanicznym** [Illy, Viani, 2005].



**Rysunek I-9. Zbiór mechaniczny**

Stosuje się go najczęściej w Brazylii i na Hawajach. Odbywa się przy użyciu różnych maszyn, ale wszystkie bazują na poruszaniu gałązek kawowca:

- samobieżne maszyny usuwają wiśnie kawowca z drzew, które są następnie zbierane, przesiewane i ładowane do toreb, koszy i worków,
- maszyny ciągnięte przez traktor otrząsają gałęzie kawowca, upuszczając wiśnie kawowca na ziemię,



- przenośne maszyny napędzane silnikiem spalinowym niesione przez osoby zbierające, upuszczając owoce na ziemię, okrytą płachtą.

Zbiory mechaniczne umożliwiają istotną redukcję kosztów operacyjnych, które składają się na ogólny koszt produkcji kawy [Illy, Viani, 2005].

### 2.1.6.1. Obróbka ziarna

W celu uniknięcia niepożądanej fermentacji i zredukowania zanieczyszczeń ziarna pleśnią dalsze przetwarzanie ziarna musi rozpocząć się w dniu zbioru. Przetwarzanie jest krytycznym punktem w produkcji kawy. Wyróżnia się dwie metody wydobywania ziarna [Clarke, Macrae, 1985; Doyle i wsp. 2001; Viani, 2002; Illy, 2002; Knopp i wsp. 2005; Budryn, 2007; Gonzalez-Rios, 2007; Selmar i wsp. 2008]:

- metoda sucha



**Rysunek I-10. Patio do suszenia kawy (lewy) zaraz po zbiorach; wysuszone ziarno**

- metoda mokra



**Rysunek I-11. Etapy procesu przetwarzania kawy metodą mokrą**

Istnieje jeszcze trzecia metoda, zwana naturalnym procesem rozdrobnienia. We wszystkich trzech metodach ważne jest, aby owoce po oczyszczeniu zostały posortowane. Większość plantatorów pomija etap sortowania otrzymując produkt o niższej jakości [Illy, Viani, 2005].

**Metoda sucha** stosowana jest po zbiorze jednokrotnym. Polega ona na suszeniu całych owoców na słońcu, także na mechanicznych osuszaczach, do momentu kiedy można wybrać ziarna suche i bez pozostałości. Stosuje się ją w klimacie ciepłym i suchym. Tym sposobem przede wszystkim otrzymywana jest Robusta, jednak w Brazylii i Etiopii stosuje się ją do wydobywania Arabiki. Dojrzałe owoce o równej wielkości suszone są na betonowych lub brukowanych powierzchniach, czasem na matach. Małe plantacje wykorzystują do suszenia stojaki (kratownice), pokryte włóknistą tkaniną. Grubość warstwy suszonych owoców może wynosić do 6 cm. Owoce należy chronić przed deszczem i dużymi zmianami temperatur, warstwę należy odwracać i grabić. Wilgotność dojrzałych owoców zaraz po zbiorach wynosi od 50 do 60 %, dlatego też suszone są 3 do 5 tygodni w celu osiągnięcia wilgotności na poziomie 12 %. Kiedy ziarna zaczynają grzechotać przy potrząsaniu można mówić o tym, iż został osiągnięty właściwy stopień wysuszenia. Przesuszenie ziaren może spowodować ich zniszczenie podczas łuskania. Po suszeniu owoce składuje się w workach w celu dalszej przeróbki lub natychmiast są łuskane przez usunięcie miąższu, łuski pergaminowej i błonki srebrzystej [Rothfos, 1979; Budryn, 2007].

**Metoda mokra** polega na usunięciu łupin i miąższu z owoców oczyszczonych i posortowanych przy pomocy dwóch obracających się bębnow maszyn. Dalej ziarna przechodzą do zbiorników fermentacyjnych, w których usuwana jest cienka, śliska błonka przylegająca do łuski pergaminowej i resztki owocu. W zbiornikach zachodzi fermentacja mlekowa ziarna w temperaturze 30<sup>0</sup>C, w czasie od 12 do 36 godzin, w obecności enzymów naturalnych. Temperatura, grubość błonki i właściwości enzymów warunkują czas fermentacji. A jej koniec ocenia się poprzez dotyk: otoczka pergaminowa staje się szorstka w dotyku i traci oślizgłą fakturę. Gdy fermentacja jest przeprowadzona nieprawidłowo, ziarna stają się tłuste lub kwaśne o bardzo nieprzyjemnym zapachu i posmaku. Mycie i suszenie ziaren odbywa się po fermentacji. Suszy się je na słońcu w warstwach od 2-10 cm, w czasie 8 do 10 dni, do momentu osiągnięcia 12 % wilgotności. Po takiej obróbce ziarna nazywane są kawą pergaminową. Są składowane, bądź też trafiają zaraz do łuszczarek, w celu usunięcia łuski pergaminowej. Kawa otrzymywana tą metodą zwana jest kawą mytą, wyróżnia się jednolitym ładnym wyglądem [Rothfos, 1979; Budryn, 2007; Gonzalez-Rios, 2007].

Na początku lat 90 w Brazylii zaczęto stosować trzecią metodę, pośrednią między metodą suchą i moką, która polega na rozcieraniu owoców kawowych. Nie stosuje się fermentacji do pozbycia się substancji kleistej. Jakość kawy otrzymywanej tą metodą, przy zachowaniu odpowiednich procedur, jest doskonała. Taka obróbka kawy musi odbywać się w dniu zbiorów. Zbierane są w większości owoce dojrzałe, ponieważ maszyny używane w tym procesie są wyposażone w oddzielarki niedojrzałych owoców [Illy, Viani, 2005].

## **2.1.7. Palenie kawy**

### **2.1.7.1. Proces palenia**

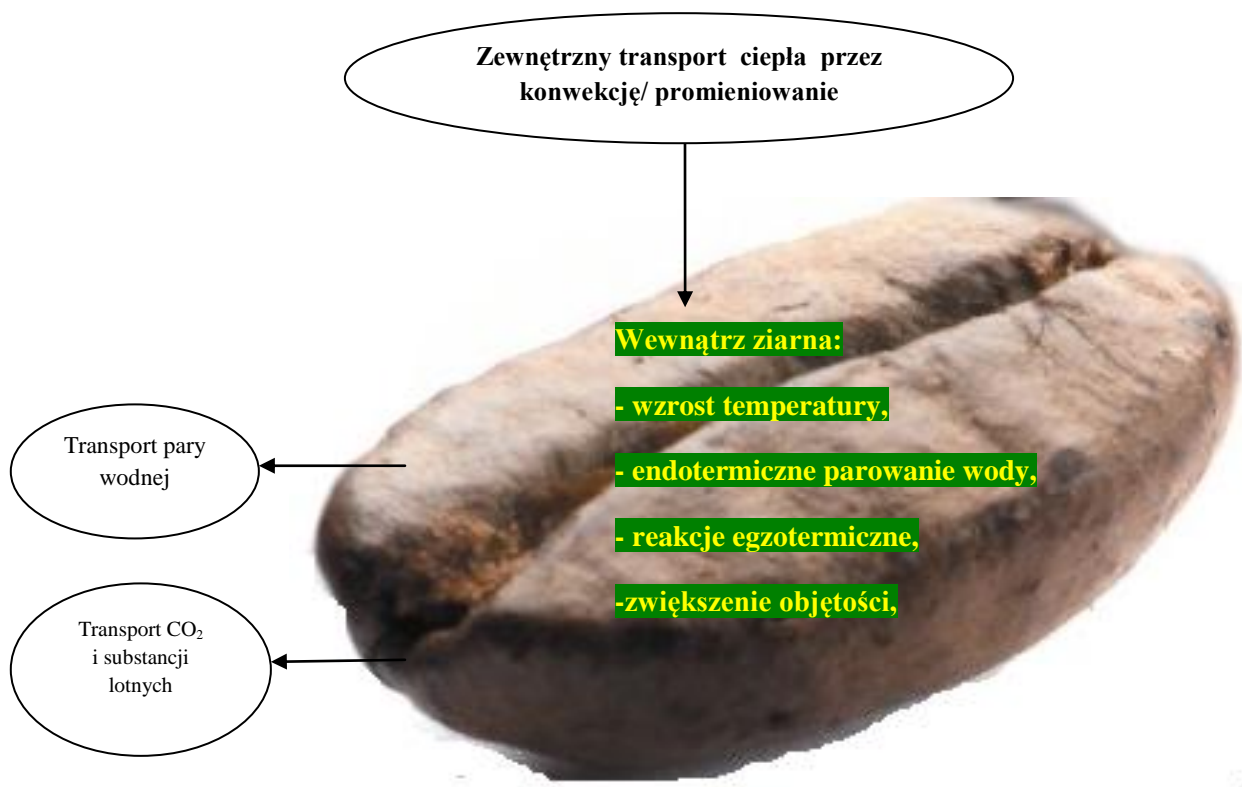
Proces palenia kawy jest zasadniczym etapem w produkcji kawy [Illy, 2002; Oosterveld i wsp. 2003]. Pozornie wydaje się być procesem łatwym, polegającym na obróbce cieplnej surowych ziaren. Jednakże szczegółowa analiza poszczególnych etapów tego procesu pokazuje, iż jest on skomplikowany i nie do końca rozpoznany. Istotne jest aby wytworzyć i kontrolować temperaturę w odpowiednim momencie procesu, a także zakończyć proces w chwili, kiedy aromat kawy jest w pełni ukształtowany, a barwa ziarna jednolita. Złożoność tego procesu polega na tym, iż zmiany dotyczą wszystkich parametrów związanych z procesem, a mianowicie temperatury, właściwości materiałowych i geometrii ziarna. Ziarno w czasie pochłaniania ciepła zwiększa swoją objętość i zmienia strukturę wewnętrzną. Natomiast z punktu widzenia inżynierii chemicznej proces palenia to transport ciepła i masy wraz z nakładającymi się na niego reakcjami endo- i egzotermicznymi. Można twierdzić, iż podczas obróbki cieplnej ziaren kawy tworzy się pole temperatury, powodując powstawanie wewnętrznych ciśnień i redystrybucję wilgoci w odniesieniu do czasu i miejsca. Gradient temperatur wywołuje wzrost temperatury na powierzchni ziarna i przewodzenie ciepła przez porowatą materię. Temperatura miejscowa osiągając temperaturę parowania wilgoci zawartej w ziarnie, wywołuje przesunięcie czoła parowania do centrum ziarna. Na tym etapie procesu palenia ściany całego ziarna pozostają względnie mocne, przez co powstająca para nie ma możliwości przeniknięcia przez nie. Wytwarza zatem ciśnienie, które zwiększa objętość ziarna. A pęcznienie i wysychanie znacznie zmniejsza przewodnictwo cieplne. Wskutek tego powstają naprężenia mechaniczne i cieplne, które przenosząc się w stronę środka ziarna wywołują pęknięcia, a nawet rozerwanie ziarna [Illy, Viani, 2005].

Brązowienie ziarna i powstawanie aromatu ma miejsce przy wyższych temperaturach, powyżej 160<sup>0</sup>C. Procesy te rozpoczynają się od powierzchni ziarna i przesuwają się w stronę nierozszerzonej struktury ziarna. Powstające produkty reakcji, w szczególności dwutlenek

węgla, zostają uwięzione w strukturze komórek, przez co zwiększa się ciśnienie wewnętrzne, do momentu, w którym CO<sub>2</sub> zostaje uwolniony poprzez osłabione ściany, ulegające częściowej dezintegracji w wysokich temperaturach. Aby proces palenia miał charakter homogeniczny, musi być dokładnie kontrolowany, przy zachowaniu małych różnic temperatury w ziarnie. Kiedy proces palenia zachodzi zbyt szybko, dochodzi do nakładania się na siebie procesów palenia i parowania, co prowadzi do niehomogenicznego charakteru procesu [Illy, Viani, 2005].

Po procesie palenia następuje gwałtowne ostudzenie ziarna poprzez gaszenie wodą lub chłodnym powietrzem, co ma na celu zatrzymanie dalszych zmian barwy, aromatu i objętości. Czynniki wpływające na sposób w jaki ziarna kawy surowej poddają się procesowi palenia są następujące [Hrankowski, 1976; Matyjaszczyk, 2001, Bróhan i wsp., 2009]:

- gatunek botaniczny i handlowy – Arabika – krótszy czas palenia i niższa temperatura;
- metody wyłuskiwania ziaren – kawa wydobywana metodą moką praży się równomierniej niż kawa otrzymywana metodą suchą;
- stopień i jednolitość wysuszenia ziaren – ziarna lepiej wysuszone prażą się szybciej;
- rozmiar ziaren – ziarna mniejsze potrzebują mniej czasu na upalenie.



**Rysunek I-12. Proces palenia ziarna kawowego-główne aspekty**  
*Źródło: Opracowanie własne, wg Illy, Viani, 2005*

### 2.1.7.2. Techniki palenia

W 1979 roku Sivetz i Desrosier [Sivetz, Desrosier, 1979] opisali konwencjonalne techniki palenia, następnie kolejne modyfikacje zostały scharakteryzowane w 2001 roku przez Clarke'a i Vitzhuma.

Zasady palenia kawy z punktu widzenia inżynierii można opisać z perspektywy mechaniki, ciepła i działania, patrz tabela I-3.

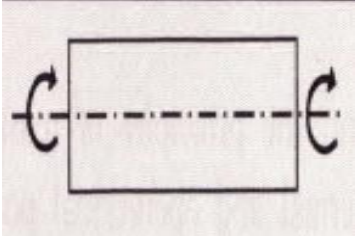
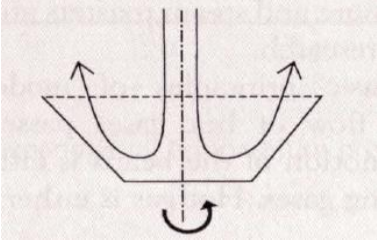
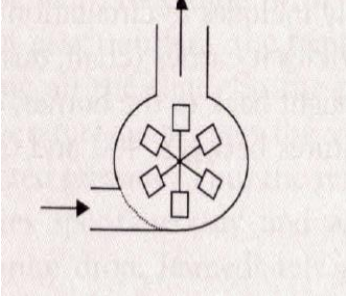
**Tabela I-3. Techniki palenia**

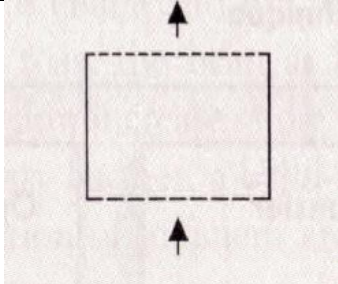
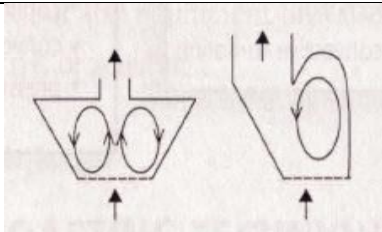
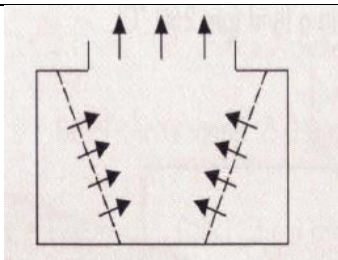
TYP URZĄDZENIA	PRZEKAZ CIEPŁA	DZIAŁANIE
Bęben obrotowy - poziomy - pionowy - złoża fontannowe - złoża fluidalne	- kontakt - radiacja - radiacja konwekcyjna	- konwencjonalne - ciągłe - pod ciśnieniem

*Źródło: Opracowanie własne, wg Illy, Viani, 2005*

Nowoczesne techniki kontroli pozwalają na uzyskanie bardzo jednorodnych produktów przy zróżnicowanej temperaturze palenia, dzięki piecom wsadowym. Podsumowanie podstawowych zasad współczesnej technologii palenia przedstawia tabela I-4.

**Tabela I-4. Podstawowe zasady stosowane w nowoczesnej technologii palenia kawy**

Typ	Zasada	Opis
Cylinder obrotowy		<ul style="list-style-type: none"> <li>- poziomy lub pionowy</li> <li>- perforowane ściany</li> <li>- ogrzewanie bezpośrednie za pomocą konwekcyjnego strumienia gorących gazów,</li> <li>- ogrzewanie pośrednie poprzez gorące ściany bębna,</li> <li>- praca polegająca na paleniu kolejnych partii materiału,</li> <li>- ciągłe działanie dzięki wewnętrznemu transporterowi,</li> <li>- temperatura gazów: 400 – 550<sup>0</sup>C</li> <li>- czas palenia: 8,5 – 20 min</li> </ul>
Misa		<ul style="list-style-type: none"> <li>- ogrzewanie bezpośrednie za pomocą konwekcyjnego strumienia gorących gazów,</li> <li>- ciągłe działanie w strumieniu gazów, obracanie,</li> <li>- temperatura gazów : 480 – 550<sup>0</sup>C</li> <li>- czas palenia: 3-6 min</li> </ul>
Umocowany bęben		<ul style="list-style-type: none"> <li>- ogrzewanie bezpośrednie za pomocą konwekcyjnego strumienia gorących gazów,</li> <li>- praca polegająca na paleniu kolejnych partii materiału,</li> <li>- temperatura gazów: 400 – 450<sup>0</sup>C</li> <li>- czas palenia: 3 - 6 min</li> </ul>

złoże fluidalne		<ul style="list-style-type: none"> <li>- ogrzewanie bezpośrednio za pomocą gazu fluidyzującego</li> <li>- działanie w trybie oddzielnych partii,</li> <li>- temperatura gazów: 240 – 270<sup>0</sup>C</li> <li>- czas palenia: 5 min</li> </ul>
złoże fontannowe		<ul style="list-style-type: none"> <li>- ogrzewanie bezpośrednio za pomocą gazu fluidyzującego,</li> <li>- praca polegająca na paleniu kolejnych partii materiału,</li> <li>- <b>szybkie palenie:</b> temp. gazów 310 – 360<sup>0</sup>C, czas palenia: 1,5 – 6 min</li> <li>- <b>wolne palenie:</b> temp. gazów 230 – 275<sup>0</sup>C, czas palenia: 10 – 20 min</li> </ul>
złoże wirujące		<ul style="list-style-type: none"> <li>- wlot gazu po stycznej,</li> <li>- spiralny ruch ziaren ku górze,</li> <li>- bezpośredni odbiór ciepła z łoża wirującego,</li> <li>- temperatura gazów 280<sup>0</sup>C,</li> <li>- czas palenia: 1,5 – 3 min</li> </ul>

*Źródło: Opracowanie własne, wg Illy, Viani, 2005*

### 2.1.7.3. Zmiany zachodzące w czasie palenia

W czasie palenia kawy zachodzi szereg zmian zależnych od temperatury palenia [Bondarovich i wsp., 1967; Harada i wsp. 1987]. W zakresie temp. **20-130<sup>0</sup>C** następuje suszenie ziarna, woda zamienia się w parę. Ziarno robi się jaśniejsze. Kolejny etap, **130-140<sup>0</sup>C** to pierwsze endotermiczne maksimum. Ziarno zaczyna pęcznieć, a wskutek nieenzymatycznego brązowienia zaczyna żółknąć. Powstające gazy ulatniają się. Trzeci etap (**140-160<sup>0</sup>C**) to znaczny wzrost objętości ziarna i liczby mikroporów. Srebrzysta skórka zostaje usunięta. Na powierzchni powstają małe szczeliny, ziarno staje się bardzo kruche. Zaczyna wytwarzać się aromat. Etap czwarty (**160-190<sup>0</sup>C**) – w tym zakresie temperatur reakcje związane z paleniem postępują w głąb wewnętrznej suchej struktury ziarna. W ostatnim etapie palenia (**190-220<sup>0</sup>C**) wydostaje się dym, a ulatniający się dwutlenek węgla



powoduje porowatość ziarna. Dopiero w tym etapie pojawia się typowy smak palonej kawy. W czasie palenia kawy dochodzi do uwolnienia się wody i dwutlenku węgla pochodzącego z reakcji Maillarda i wielu reakcji pirolitycznych [Lopez-Galilea i wsp., 2006]. Towarzyszy im pewna ilość tlenku węgla i lotnych związków organicznych. Zmiany w ziarnie kawy wywołane paleniem przedstawione są poniżej [Mendes, 2001; Schenker, i wsp., 2002; Rodrigues i wsp., 2002; Illy, Viani, 2005; Eichner, Schwartzberg 2006; Budryn, 2007; Baggenstoss i wsp., 2008]:

- barwa ziarna – na początku palenia ziarna blakną do biało- żółtego koloru, wraz ze wzrostem temperatury ciemnieją. Od powierzchni ziarna do jego wnętrza następuje przejście od ciemnego do jasnego koloru;



- powierzchnia ziarna – na powierzchni wydziela się olejek, powodując połysk ziaren, zwłaszcza przy wysokich poziomach palenia;
- struktura ziarna – duże ilości uwalnianego dwutlenku węgla wywołują porowatość ziaren;
- kruchość ziarna – w trakcie palenia wzrasta do maksimum, powodując zmiany w wewnętrznej teksturze ziarna;
- gęstość ziarna - ciągle spada z  $550 - 700 \text{ g l}^{-1}$  w surowych ziarnach, do  $300-450 \text{ g l}^{-1}$  w ziarnach palonych;
- wilgotność ziaren – zarówno woda w stanie wolnym, jak i woda związana chemicznie, ulatniają się w temperaturze powyżej  $100^{\circ}\text{C}$ , a jej ilość spada do 1 %, z wyjątkiem przypadku, gdy zastosowano gaszenie wodą;
- ekstrakt w gorącej wodzie – wraz ze stopniem palenia maleje;
- straty spowodowane rozkładem związków organicznych-do rozkładu węglowodanów, kwasów chlorogenowych, trygoneliny i aminokwasów dochodzi przy temp. powyżej  $160^{\circ}\text{C}$ . Straty wynoszą od 1 do 5% (jasne palenie), 5-8% (średnie palenie), powyżej



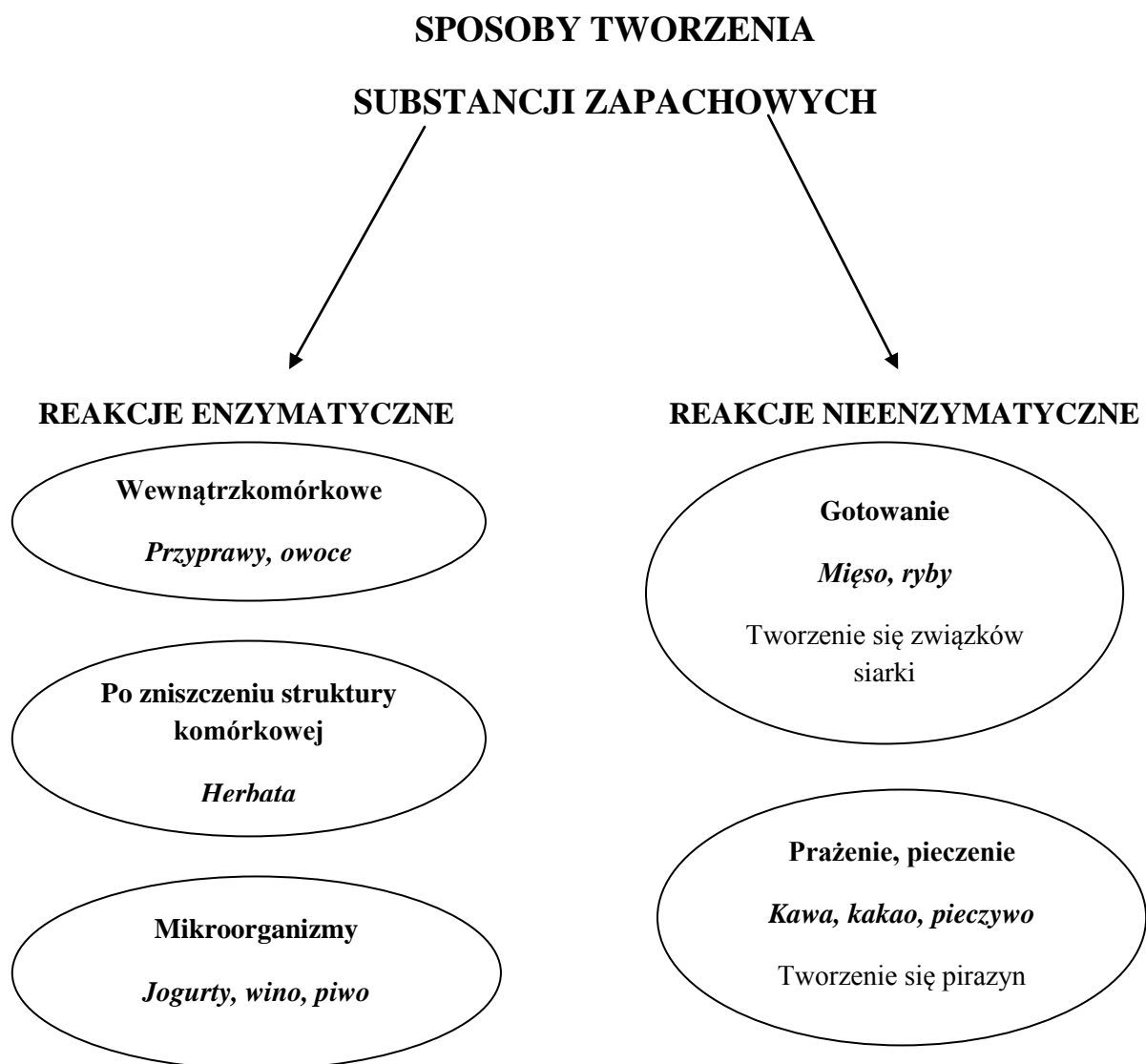
12% (ciemne palenie) – wydzielanie dwutlenku węgla trwa przez kilka dni [Oosterveld i wsp., 2003];

- składniki lotne – powstawanie aromatu jest wyraźniejsze w kawach palonych „na szybko”, maksimum jest osiągnięte przy średnim paleniu;
- pH naparu – w ziarnach kawy arabica obrabianych metodą moką pH wzrasta do 4,9 w przypadku kaw słabo palonych, natomiast przy ciemnym paleniu pH wynosi 5,4 i jest zdecydowanie wyższe niż w ziarnach po obróbce metodą suchą.

## **2.2. Analiza związków lotnych kawy**

### **2.2.1. Powstawanie aromatu**

Mianem substancji zapachowych określa się lotne, aromatyczne związki chemiczne, wyczuwalne przez człowieka przy pomocy receptorów zapachu w nabłonku węchowym (nerwie trójdzielnym) jamy nosowej. Substancje zapachowe wraz z bodźcami smakowymi tworzą esencję zapachową. Substancje zapachowe tworzą się w dwojaki sposób, a mianowicie na drodze reakcji enzymatycznych i nieenzymatycznych (reakcje Maillarda) części produktów spożywczych w czasie ich obróbki czy przechowywania [Rutkowski, 2004]. Poniższy schemat (Rysunek I-13) przedstawia sposoby tworzenia się substancji zapachowych.



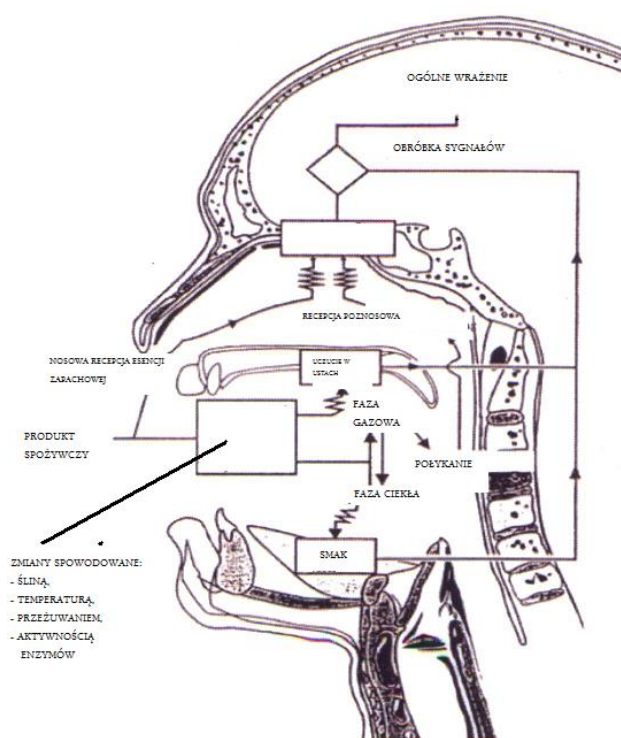
**Rysunek I-13. Sposoby tworzenia substancji zapachowych**

*Źródło: Opracowanie własne, wg Heath, 1982*

W przypadku produktów roślinnych substancje zapachowe powstają głównie w wyniku reakcji enzymatycznych.

Istnieją dwa sposoby pozwalające na przedostanie się powstających substancji zapachowych do nabłonka węchowego (2,5 cm<sup>2</sup>) wyposażonego w 5 do 50 mln receptorów, a znajdującego się w błonie śluzowej [Nagle, 1998; Potargowicz, 2008]. Pierwszy z nich to tzw. droga nosowa, polegająca na bezpośrednim wciąganiu powietrza przez nos. Drugi to droga przez jamę gardła, zwany percepcją pozanosową [Van Ruth, 2001; Akiyama i wsp. 2008, Ikawati

i wsp. 2008; Böhler, 2006, Bróhan i wsp. 2009]. W momencie połknięcia lub gryzienia substancje zapachowe dostają się przez połączenie gardłowo - nosowe do *regio olfaktore* błony śluzowej nosa [Heath, 1982; Fliedner, Wilhelmi, 1993; Shilbayeh, Iskandarani, 2004], co przedstawia poniższy rysunek I-14.



**Rysunek I-14. Przekrój poprzeczny głowy człowieka z zaznaczonymi najważniejszymi obszarami recepcji substancji zapachowych**

*Źródło: Taylor, 1996*

Czynnikami odgrywającymi istotną rolę w uwalnianiu się zapachów w jamie ustnej są [Taylor, 1996; Delwiche, 2004]:

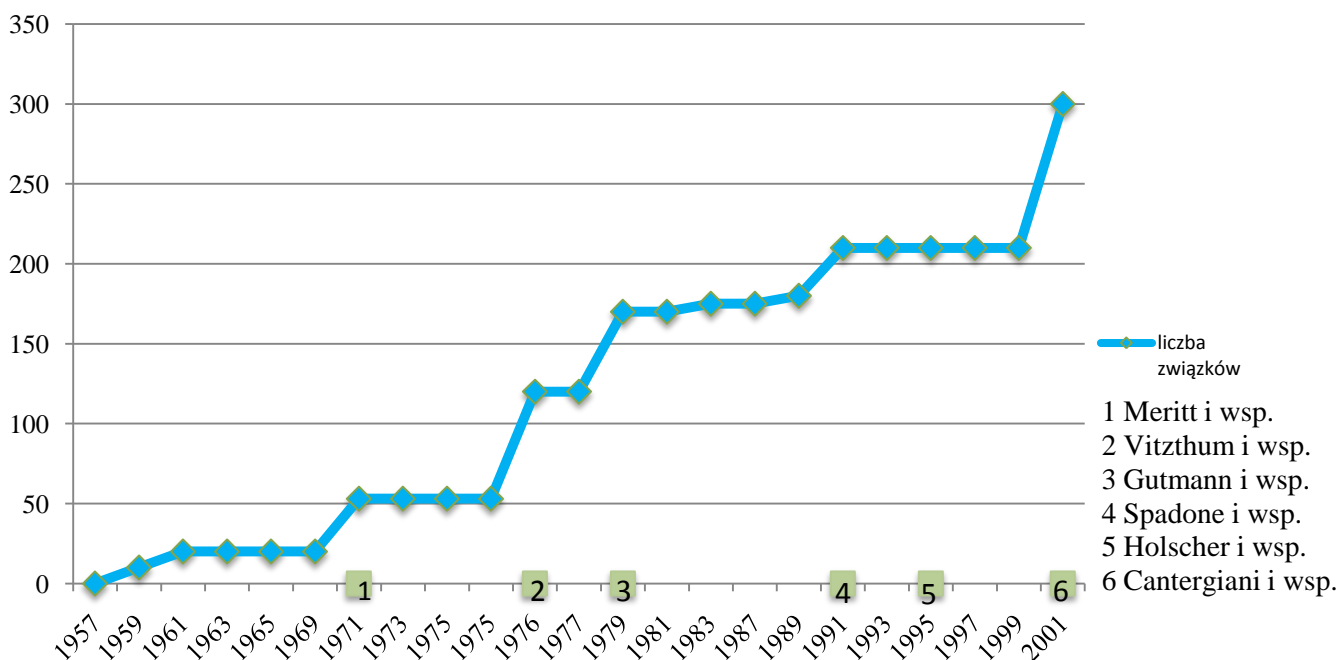
- temperatura – zmiana czynnika aktywności substancji i zmiana konsystencji produktu spożywczego,
- transport gazów do którego dochodzi w wyniku oddychania i poruszania językiem w jamie ustnej. Ich intensywność i prędkość mają wpływ na recepcję zapachu w nabłonku węchowym. Transport substancji z jamy ustnej do nosowej nie jest dokładnie wyjaśniony. Uważa się, że zjawisko to jest związane z serią występujących na przemian dynamicznych i procesów statycznych, które wynikają z otwierania i zamykania lelum.

- o ślina – w wyniku nawilżenia suchych produktów w jamie ustnej zmienia się konsystencja, zmieniając przy tym zakres uwalnianych substancji zapachowych.

## 2.2.2. Zarys historyczny badań nad związkami lotnymi w kawie zielonej i palonej

- **Kawa zielona**

Pierwsze badania zawartości związków lotnych w ziarnach kawy zielonej przeprowadzone w 1958 roku wykazały niewielką ich zawartość. Pierwszym badaczem, który wniósł znaczący wkład w identyfikację związków lotnych w kawie zielonej był Meritt (rok 1970). Odkrył on 33 związki, z czego 15 to węglowodory, 10 estry. Kolejnym znaczącym krokiem było odkrycie w 1976 przez Vitzhuma i w 1979 roku przez Gutmana odpowiednio 49 i 47 nowych związków przede wszystkim węglowodorów, alkoholi, pirazyn, ketonów i furanów [Flament, 2001]. Lata 90 XX wieku przynoszą odkrycie przez Spadane dalszych 27 związków lotnych: fenoli, aldehydów, ketonów i estrów. W roku 1995 Holscher i Steinhart identyfikują następne związki lotne, w szczególności aldehydy. Natomiast Cantergiani i wsp. (2001) oznaczyli w kawie zielonej 300 związków lotnych. Wykres I-11 jest ilustracją identyfikacji związków lotnych na przestrzeni blisko 50 lat.



**Wykres I-11. Identyfikacja związków lotnych w latach 1957-2001**

Źródło: Flament, 2001

- **Kawa palona**

Natomiast pierwsze wzmianki na temat badań związków lotnych w kawie palonej pojawiły się już w 1832 roku w Leipziger Zeitung za sprawą Lampadiusa. Kolejne odkrycia związków lotnych zawartych w kawie przedstawia poniższa tabela [Flament, 2001].

**Tabela I-5. Odkrywczy związków lotnych i związki przez nich zidentyfikowane**

<b>ODKRYWCY</b>	<b>ZWIĄZKI ZIDENTYFIKOWANE</b>
LAMPADIUS (1832)	KWAS OCTOWY
ROBIQUET I BOUTRON (1837)	ZWIĄZKI ZAWIERJĄCE SIARKE
ROCHLEDER (1844)	KWAS PALMITYNOWY
ROCHLEDER (1846)	KWAS OLEJOWY
PAYEN (1849)	LOTNE WĘGLOWODORY
BERNHEIMER (1880)	METYLOAMINA, PIROLE, ACETON,
PADE (1887)	AMONIAK, AMINY
MONARI I SCOCCIANI (1895)	PIRYDYNA
JAECKLE (1898)	FURFUROL, TRIMETYLOAMINA
ERDMANN (1902)	KWAS WALERIANOWY, ALKOHOL FURFUROWY, ZWIĄZKI FENOLOWE

*Źródło: Opracowanie własne wg Flament, 2001*

Dopiero w latach 1921-1930 Reichstein i Staudinger rozpoczęli gruntowne badania nad aromatem kawy. Wyizolowali oni z dużej ilości kawy palonej i mielonej żółtawo zabarwiony olej. Wspomnianym naukowcom udało się również zidentyfikować od 40 do 70 związków lotnych (w literaturze nie ma precyzyjnych danych, co do ich ilości). Wyniki ich badań zaowocowały patentami (1926 r.) opisującymi metody izolacji „aromatycznych szczegółów” z kawy palonej, a w konsekwencji Nagrodą Nobla. Badania pozwoliły na sformułowanie wniosku, iż „wrażenia zapachowe i smakowe nie są wynikiem istnienia pojedynczej substancji, a kilkudziesięciu lub kilkuset związków”. Tabela I-6 pokazuje związki lotne odkryte przez Reichsteina i Stautingera [Eichler, 1976; Flament, 2001; Grosch, 2001;].

**Tabela I- 6. Związki lotne odkryte przez Reichsteina i Stautingera**

SIARCZEK WODORU	2- ACETYLOFURAN	ALKOHOL FURFURYLOWY	GUAJAKOL
MERKAPTAN METYLOWY	ACETON	KWAS OCTOWY	p-WINYLO-GUAJAKOL
MERKAPTAN FURFURYLOWY	WYŻSZE ALIFATYCZNE ALDEHYDY I KETONY	KWAS IZOWALERIANOWY	2,3,-DIHYDROKSY-ACETOFENON
WYŻSZE MERKAPTANY	KETONY Z CYKLU FURANOWEGO	WYŻSZE KWASY TŁUSZCZOWE	KOLEJNE FENOLE I ICH ESTRY
SIARCZEK DIMETYLU	DIACETYL	KWAS PALMITYNOWY	MALTOL
WYŻSZE SIARCZKI ORGANICZNE	PENTAN-2,3-DION	ESTRY POWSTAŁE Z KWASÓW	PIRYDYNY
ALDEHYD ACETYLOWY	MERKAPTANY ZE ZWIĄZKAMI WĘGLOWYMI	OCTAN METYLU	PIRAZYNY
2-METYLOBUTANAL	ALKOHOL METYLOWY	METYL 3-METYLOBUTANON	METYLO-PIRAZYNY
FURFUROL	WYŻSZE ALKOHOLE ALIFATYCZNE	FENOL	2,5- DIMETYLO-PIRAZYNY
METYLOFURUROL	ACETAL	BENZEN-1,2-DIOL	2,6-DIMETYLO-PIRAZYNY
N-METYLOPIROL	N-FURFURYLOPIROL	KOLEJNE WYŻSZE PIROLE	WYŻSZE POCHODNE FURANU
OCTAN FURFURYLU	FURFURYLO-3-METYLOBUTANON	NAFTALEN	

*Źródło: Opracowanie własne wg Flament, 2001*

W latach 50 i 60 XX wieku nastąpił rozwój technik rozdzielania i detekcji, takich jak chromatografia gazowa (GS), spektrometria masowa (MS), czy jądrowy rezonans magnetyczny (NMR), co spowodowało znaczne przyspieszenie w identyfikacji związków lotnych [Grosch, 1998; Grosch, 2001]. Opierając się na badaniach Reichsteina i Staudingera [Grosch, 1998; Grosch, 2001; Ikawati i wsp., 2008], dziesięć niezależnych grup badawczych na przełomie lat 1958-1985 uczestniczyło w odkryciu 77% zidentyfikowanych związków lotnych w kawie (ponad 600 związków). Tabela I-7 systematyzuje badania oraz rodzaj wyizolowanych związków [Flament, 2001].

**Tabela I-7. Zestawienie grup badawczych kawy i ich dokonań**

<b>NR GR.</b>	<b>MIEJSCE BADAŃ</b>	<b>OSOBY BIORĄCE UDZIAŁ W BADANIU</b>	<b>LICZBA ZW.</b>	<b>RODZAJ ZWIĄZKÓW</b>	<b>CZAS PROWADZENIA BADAŃ</b>
GR. 1	<b>FIRMENICH ET CIE</b> GENEWA SZWAJCARIA	STOLL M., WINTER M., GAUTSCHI F., WILLHALM B. FLAMENT I., GOLDMAN I., SEIBL J. (INSTYTUT, USA)	149	KETONY FURANY PIRAZYNY TIOFENY	1958-1967
GR. 2	<b>HAG AG, JACOBS-SUCHARD CORPORATE R&amp;D, KRAFT JACOBS SUCHARD,</b> BREMEN, NIEMCY	VITZHUM O.G., WERKHOFF P., HOLSCHER W., BECKER R., WEISEMANN C., KOEHLER H.S., STEINHART H., BADE-WEGNER H., GUTMANN W., BARTHELS M., BENDIG I., WOLLMANN R., NITZ S., DOEHLA B.	145	PIRAZYNY TIAZOLE OXAZOLE FURANY	1974-1997
GR. 3	<b>UNIwersYTET TECHNICZNY,</b> BERLIN, NIEMCY	TRESSL R., SILWAR R., KOEPLER H., GRUENEWALD K.G., BAHRI D., JENSEN A., KAMPERSCHROE R., REWICKI D.	99	FURANY PURANY FENOLE ZWIĄZKI ZAW. SIARKE	1978-1987
GR.4	<b>FIRMA COCA-COLA,</b> ATLANTA, USA	GIANTURCO M.A., FRIEDEL P., GIMMARINO A.S., RENNER J.A., SHEPAHARD F.W., KRAMPL V., RADFORD T., BONDAROVICH H.A., FLANAGAN V., PITCHER R.G.	61	CYKLICZNE KETONY PIRAZYNY FURANY	1963-1971
GR. 5	<b>INSTYTUT CHEMII ŻYWNOŚCI,</b> UNIwersYTET TECHNICZNY, BERLIN, NIEMCY	BALTES W., BOCHMANN G., HEINRICH L.	56	PIRAZYNY FENOLE FURANY	1986-1987
GR. 6	<b>LABORATORIUM ARMII AMERYKAŃSKIEJ,</b> USA	MERRIT C. JR, ROBERTSON D.H., MCADOO D.J., BAZINET C., SULLIVAN J.H.	38	WĘGLOWODORY	1963-1970
GR.7	<b>MIĘDZYNARODOWA SPÓŁKA ŻYWNOŚCIOWA</b>	REICHSTEIN T., STAUTINGER H.	31	FURANY PURANY	1926

	SCHAFFHAUSEN, SZWAJCARIA				
GR. 8	<b>POLAK'S FRUTAL WORKS N.V.,</b> AMERSFOORT – HOLANDIA	STOFFELSMA J., SIPMA G., KETTENES D.K., PYPKER J.	30	ESTRY	1968
GR.9	<b>FIRMA NESTLE,</b> LOZANNA, SZWAJCARIA	REYMOND D., EGLI R.H., LIARDON R., VIANI R., MUEGGLER- CHAVAN F., VUATAZ L., OTT U., AESCHBACHER H.U., WOLLEB U., LOELIGER J., SPADONE J.C. WOODMAN J.S., GIDDEY A., POLLIEN P., KREBS Y., CHARENTREAU A., TAKEOKA G.,	25	KWASY	1963-1998
GR. 10	<b>UNIWERSYTET HOUSTON, TEXAS,</b> USA	ZLTKIS A., SIVETZ M., WANG T.H., SHANFIELD H.	18	ALKOHOLE	1960-1983

*Źródło: Opracowanie własne wg Flament, 2001*

Zidentyfikowane związki lotne podzielono na klasy (szczegółowa charakterystyka klas rozdział 2.2.3.). W poniższej tabeli I-8 zestawiono klasy i liczbę związków lotnych w odniesieniu do 10 grup badawczych, które je wykryły. Z danych zamieszczonych w tabeli I-8 wynika, iż zidentyfikowano najwięcej związków należących do grupy furanów i pirenów [Flament, 2001].

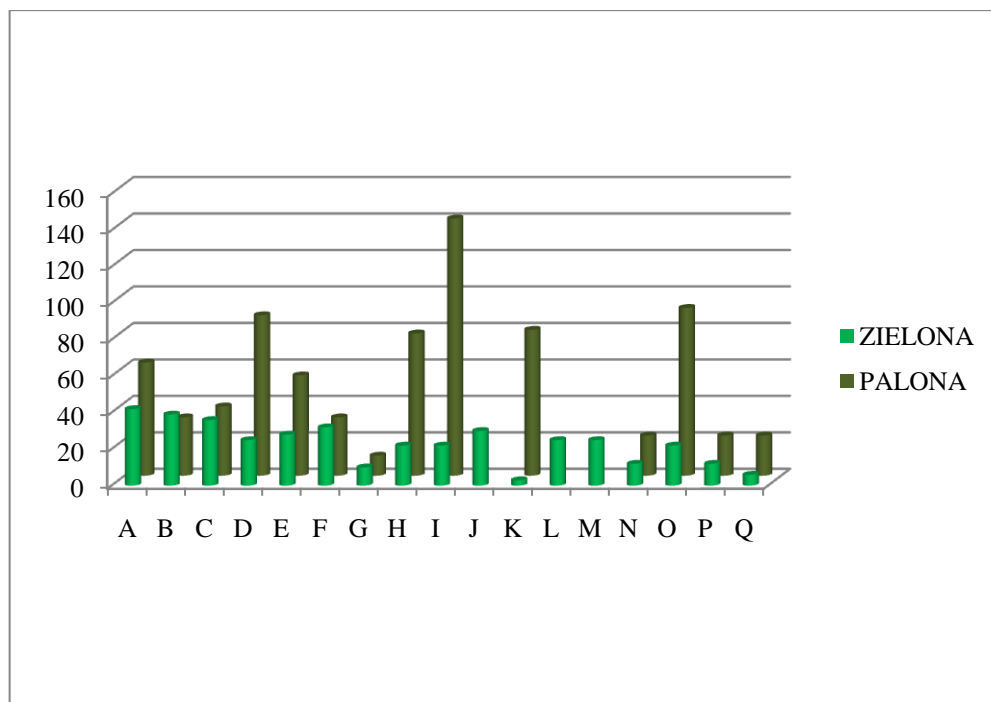


**Tabela I-8. Klasy i liczba związków lotnych w odniesieniu do grup**

	RODZAJ ZWIĄZKU	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	SUMA
	GRUPA BADAWCZA											
A	WĘGLOWODORY	13	0	7	2	0	16	2	0	2	3	45
B	ALKOHOLE	8	2	1	0	0	3	0	1	0	4	19
C	ALDEHYDY	4	3	1	1	0	4	2	0	3	3	21
D	KETONY	22	4	5	16	1	3	3	3	3	2	62
E	KWASY	1	0	0	2	0	0	1	3	7	0	14
F	ESTRY	5	1	1	3	0	2	2	5	1	1	21
G	LAKTONY	0	0	0	1	1	0	0	5	1	0	8
H	FENOLE	10	1	15	2	14	0	5	0	2	0	49
I	FURANY I PIRENY	37	20	29	10	12	2	7	5	3	1	126
J	TIOFENY	17	5	0	1	0	0	0	2	0	1	26
K	PYROLE	9	14	28	8	2	3	2	2	0	1	69
L	OKSAZOLE	0	20	0	0	2	0	0	1	0	0	23
M	TIAZOLE	2	25	0	0	0	0	0	0	0	0	27
N	PIRYDINY	1	8	0	1	9	0	0	0	0	0	19
O	PIRAZYNY	17	39	0	13	15	0	4	2	1	0	91
P	ZW.AZOTOWE	0	0	0	1	0	2	0	0	1	1	5
Q	ZW.SIARKOWE	3	3	8	0	0	3	3	1	1	1	23
	SUMA	149	145	95	61	56	38	31	30	25	18	648

*Źródło: Flament, 2001- Grupy badawcze 1-10 jak w tabeli I-7*

Wykres I-12 przedstawia porównanie zawartości związków lotnych w ziarnach kawy zielonej i kawy palonej. Z wykresu wynika, że zawartość alkoholi w kawie zielonej jest wyższa niż w kawie palonej, natomiast aldehydów i estrów są na tym samym poziomie w obu kawach. W ziarnach kawy zielonej nie występują tiofeny, oksazole, tiazole, a w śladowych ilościach pirole i związki siarkowe.



**Wykres I-12. Porównanie zawartości związków lotnych w ziarnach kawy zielonej i kawy palonej**

*Źródło: Opracowanie własne wg Flament, 2001 – Oznaczenia A-Q jak w tabeli I-8*

### 2.2.3. Charakterystyka głównych klas związków lotnych w kawie palonej

Zawartość związków lotnych w kawie zależy od wielu czynników [Clarke, Macrae, 1985; Nijssen, 1997; Grosch, 1998; Sanz i wsp., 2001; Lopez-Galilea, 2006, Budryn, 2007; Gonzalez-Rios, 2007], przede wszystkim od:

- gatunku kawy;
- warunków wzrostu i zbioru;
- przechowywania do momentu palenia;
- stopnia upalenia;
- typu urządzenia prażącego.

Tabela I-9 przedstawia klasy związków lotnych w kawie, które zostaną opisane w dalszej części rozdziału [Nijssen, 1996; Grosch, 1998; Freitas, Mosca, 1999, Pardo i wsp., 2000; Di Properzio, 2006; Scheidig, 2007; Ikawati i wsp. 2008].

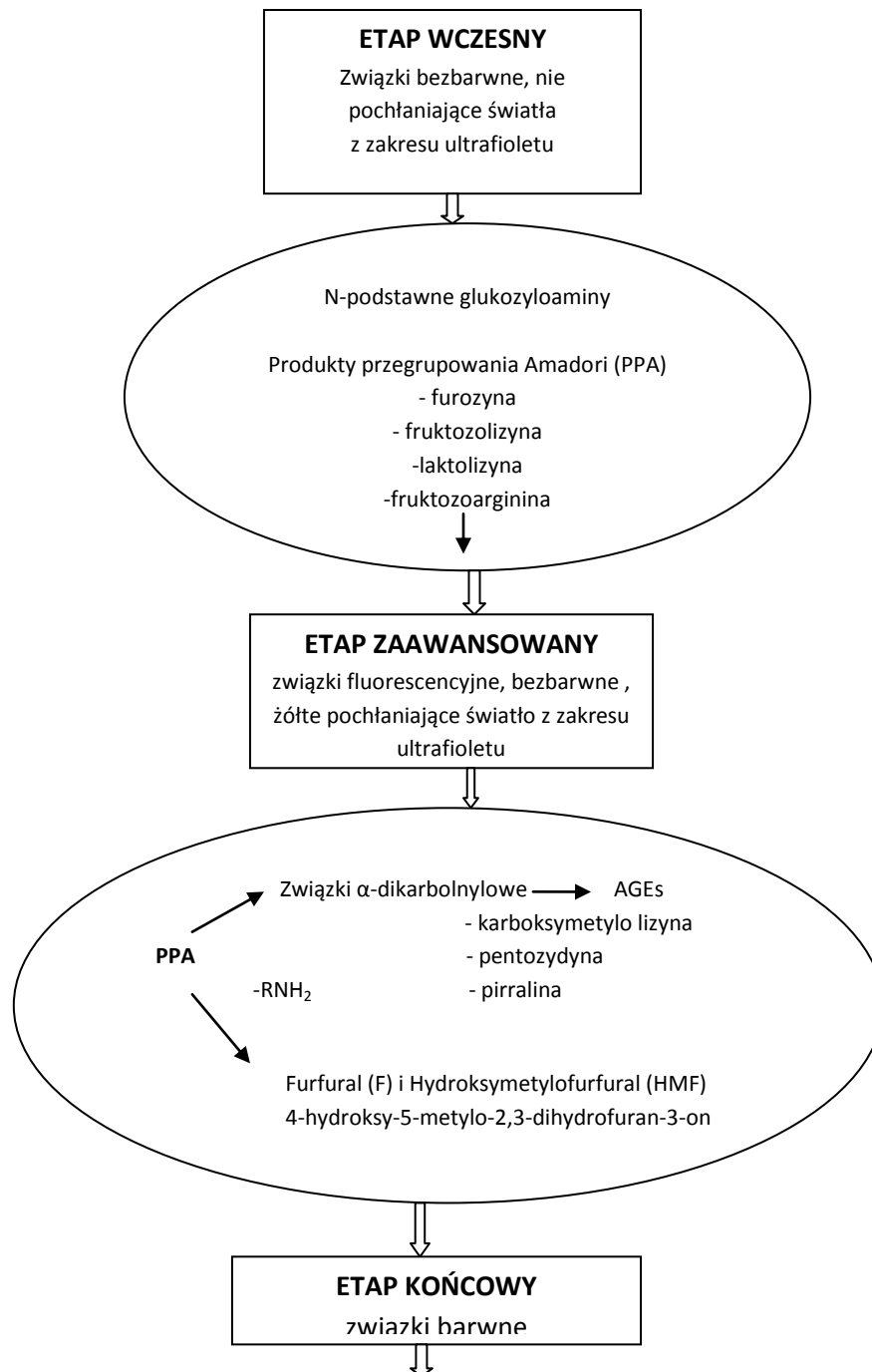
**Tabela I-9. Klasy związków lotnych w kawie**

Klasy związków	Ilość związków oznaczonych
Węglowodory	80
Alkohole	24
Aldehydy	37
Ketony	85
kwasy karboksylowe	28
Estry	33
Pirazyny	86
Pirole	66
Pirydyny	20
inaczej podstawione	52
związki siarkowe	100
Furany	126
Fenole	49
Oksazole	35
Inne	20
<b>Razem</b>	<b>841</b>

*Źródło: wg Nebesny, Budryn, 2000*

Dane zawarte w tabeli I-9 pozwalają sądzić, iż aromat kawy pochodzi od wielu związków chemicznych zawierających różne grupy funkcyjne. Proces powstawania związków lotnych jest niezwykle skomplikowany. Mechanizmy prowadzące do ich powstania są bardzo złożone, wynikają z wielu reakcji chemicznych, opisanych poniżej [Sarrazin i wsp., 2000; Buffo, Cardelli-Freire, 2004; Budryn, 2007].

- **Reakcje Mailarda** (nieenzymatyczne brązowienie) – jest to proces bardzo złożony, prowadzący do powstania związków odpowiedzialnych za smak, zapach i atrakcyjność produktów [Feldman i wsp., 1969; Hashim, Chaveron 1996; Counet, 2002]. Jego nazwa pochodzi od nazwiska francuskiego chemika, Louisa Maillarda. W 1912 roku została opisana przez niego reakcja zachodząca między cukrami i aminokwasami [Michalska, Zieliński, 2001; Buffo, Cardelli-Freire, 2004; Flament, 2001]. Natomiast w 1953 r. Hogde opracował schemat tej reakcji, dzieląc ją na 3 etapy: wczesny, zaawansowany i końcowy. W wyniku tych reakcji powstają melanoidyny [Andriot i wsp., 2004; Hofmann i wsp., 2001; Cämmerer, 2006], wykazujące działanie przeciwutleniające, dzięki czemu wpływają na trwałość produktów żywnościowych podczas przechowywania (rysunek I-15).



## MELANOIDYNY

**Rysunek I-15. Model reakcji Maillarda**

*Źródło: Michalska, Zieliński, 2007*

- **Degradacja Streckera** – to reakcja pomiędzy aminokwasami, które powstały w wyniku rozpadu pośrednich produktów reakcji Maillarda a związkami  $\alpha$ -dikarbonylowymi [Feldman i wsp., 1969; Hashim, Chaveron 1996]. W jej wyniku dochodzi do powstania aldehydu Streckera, który charakteryzuje się dość specyficznym zapachem, dalej ulega aldolizacji do lotnego związku zapachowego [Mayer i wsp., 1999].
- **Degradacja aminokwasów siarkowych** – cysteina, cystyna i metionina rozkładają się same, lub też wraz z cukrami biorą udział w reakcji Maillard'a tworząc lotne związki zawierające siarkę. Cysteina w wyniku reakcji pirolizy przekształca się tiofen, tiazol i  $H_2S$ . Metionina i furfural podczas upalania kawy przechodzą w 2-furfurylometylotiol, sulfid metylofurfurylu, sulfid difurfurylu, które wpływają silnie na aromat kawy. Natomiast w reakcji dekarboksylacji tiazole rozkładają się do amin, tworząc zamknięte pierścienie tiazolowe [Viani, Illy, 2005].
- **Rozpad hydroksyaminokwasów** – do związków pochodzących z hydroksyaminokwasów należą seryna i treonina, które są zdolne do reakcji, w obecności sacharozy, z wielkocząsteczkowymi alkilopirazynami.
- **Rozpad proliny i hydroksyproliny** – zachodzi w reakcjach Maillarda [Dart, 1985].
- **Degradacja trygoneliny** – trygonelina występuje w ziarnie kawy w stężeniu 1% i ulega degradacji w wyższych temperaturach. Udowodniono, że łącząc się z innymi składnikami tworzy 29 nowych związków zapachowych.
- **Degradacja kwasów fenolowych** – w czasie procesu palenia wolne kwasy fenolowe, tj. p-kumarowy, kwas kawowy ulegają rozpadowi do prostych fenoli. Stężenie prostych fenoli w ziarnie kawy jest uzależnione od temperatury palenia kawy. Im wyższa temperatura, tym stężenie większe. W palonej kawie Robusta stężenie fenoli jest wyższe niż w kawie Arabika.
- **Degradacja tłuszczów** – podczas magazynowania i transportowania surowego ziarna kawy zachodzi reakcja oksydacji tłuszczów. Natomiast podczas palenia zachodzą zmiany frakcji tłuszczowych. Lotne aldehydy i inne związki, takie jak 2,3-metylobutanon i hydroksyaceton powstają na drodze autooksydacji tłuszczów. Zachodzi też rozpad terpenoidów do monoterpenoidów. [Dart, 1985]

- **Degradacja cukrów** – podczas procesu palenia następuje znaczny wzrost poziomu furanów, które powstają z monosacharydów i wysokocząsteczkowych cukrów. [Dart, 1985].
- **Degradacja pigmentów** – dotyczy głównie karotenoidów.

Opisane reakcje prowadzą do powstania następujących grup związków lotnych [Wang i wsp., 1983; Clarke, 1991; Hashim, Chaveron, 1996; Grosch, 1998; Mayer i wsp., 1999; Flament, 2001; Grosch, 2001; Sanz i wsp. 2001; Viani, 2002; Illy, 2002; Akiyama, 2005; Kumazawa, 2006; Perez-Martinez i wsp., 2008; Oliveira i wsp., 2009]:

- **związki siarkowe** – są bardzo ważnym składnikiem aromatu palonej kawy, pomimo niskiego stężenia [Gerbersmann i wsp. 1995; Semmelroch, Grosch, 1996; Grosch, 2001; Sanz i wsp. 2001; Rowe, 2002; Huang i wsp., 2007; Perez-Martinez, 2008]. Charakteryzują się mocnym, specyficznym zapachem. Do tej grupy należą następujące związki takie jak:
  - **2 - furfurytiol** – ma zapach świeżo palonej kawy, w zależności od stężenia wpływa pozytywnie – przy niższych stężeniach, bądź negatywnie przy wysokich, na jakość naparu [Grosch, 1999; Rowe, 2002; Kumazawa, 2006, Huang i wsp., 2007];
  - **disiarczek dimetylu** - jest kluczowym elementem aromatu kawy poprawiającym zapach i smak [Rowe, 2002; Huang i wsp., 2007];
  - **siarkowodór** – powstaje, gdy parzenie kawy odbywa się zbyt długo, ma nieprzyjemny zapach [Rowe, 2002; Huang i wsp., 2007];
  - **tiofeny** – mają zapach cebuli, musztardy. Natomiast powstałe z nich ich estry, aldehydy i ketony mogą mieć zapach słodki zbliżony do miodu, karmelu i orzechów – mają pozytywny wpływ na ogólny aromat kawy [Rowe, 2002; Huang i wsp., 2007];
  - **tiazole** – w pierścieniu heterocyklicznym zawierają azot i siarkę, wyróżniają się różnymi zapachami: roślinnym, palonym, orzechowym i warzywnym. Wraz ze wzrostem stopnia podstawienia w cząsteczce rośnie udział nuty orzechowej i mięsnej [Rowe, 2002; Huang i wsp., 2007];

- **pirazyny** – występują w ziarnie kawowym bardzo obficie. Wykryto 81 związków, które zawierają pierścień pirazynowy. Pirazyna ma aromat słodko-gorzki i kukurydziany, a obecność podstawników alkilowych daje aromat orzechowy, palony, gryzący i trawiasty. **2-Izobutylo-3-metoksypirazyna** – charakteryzuje się zapachem słodkiej papryki, a pokrewne metoksypirazyny mają zapach zielonego groszku i jego łupin. Grupa tiolowa w cząsteczce pirazyny nadaje jej aromat orzechowy, a w obecności grupy furfurylowej powstaje zapach gotowanego mięsa. **Alkilopirazyny** powstają często w procesie palenia kawy, ich ilość jest proporcjonalna do stopnia upalenia kawy. W przypadku przedłużenia procesu palenia następuje rozkład związków pirazynowych, dlatego też najwyższe ich stężenie występuje w lekko palonej kawie [Grosch, 1996; Semmelroch, Grosch, 2001; Rowe, 2002; Huang i wsp., 2007].
- **pirydyny** – w kawie wykryto 15 związków, które zawierają pierścień pirydynowy, w tym pochodne metylowe, etylowe, acetylowe i winylowe. Powstają w wyniku reakcji rozkładu trygoneliny. Nieprzyjemny zapach – roślinny, gorzki - świadczy o obecności pirydyn. **2-Metylopirydyna** ma charakterystyczny zapach orzechów laskowych, natomiast **3-etylopirydyna** maślany, roślinny i karmelowy. Tak jak w przypadku pirazyn, ilość pirydyn uzależniona jest od stopnia upalenia. W tym przypadku im stopień palenia jest mocniejszy, tym zawartość pirydyn jest większa [Grosch, 2001; Semmelroch, Grosch, 1996; Rowe, 2002; Huang i wsp., 2007; Hepworth i wsp., 2009];
- **pirole** – strukturalnie podobne do pirydyn, ale odmienne pod względem cech aromatycznych. Powstają w reakcji proliny z produktami pośrednimi Maillard'a. **Furfurylopirole** odznaczają się zapachem roślinnym i grzybowym, a **acylopirole** zapachem chlebowym i zbożowym. W zależności od stężenia ich zapach może być zupełnie inny – słodki bądź typowy dla dymu. Również w przypadku **alkilopiroli** zapach jest uzależniony od stężenia, tzn. przy niewielkim stężeniu - zapach słodki i lekko przypalony, przy wysokim – intensywny zapach ropy naftowej. Temperatura, czas i pH mają zdecydowany wpływ na rodzaj powstałego pirolu. Natomiast ilość pirolu rośnie wraz ze stopniem upalenia [Semmelroch, Grosch, 1996; Grosch, 2001; Rowe, 2002];

- **oksazole** – powstają w wyniku reakcji aminoketonów z aldehydem mrówkowym. Zidentyfikowano 28 związków oksazolowych w kawie. Oksazole odznaczają się zapachem orzechowym, słodkim i roślinnym [ Semmelroch, Grosch, 1996; Grosch, 2001; Rowe, 2002; Huang, 2007];
- **furany** – występują licznie w kawie. Do tej grupy należą aldehydy, ketony, estry, alkohole, etery, kwasy, tiole i siarczki, zawierające pierścień furanowy. Mogą występować w połączeniu z pirazynami i pirolami. Różnorodność struktur i cechy aromatyczne powodują duże zróżnicowanie tych związków. **Furan i 2-metylofuran** charakteryzują się zapachem eterycznym, **furfural** zapachem trawy i siana. Natomiast ketony furfurylowe mają zapach karmelu. **4-Hydroksy-2,5-dimetylo-3 (2H)-furanon** ma słodki smak, orzechowy i karmelowy zapach. **Alkohol furfurylowy** nadaje kawie mocno palonej gorzki i palony aromat [Semmelroch, Grosch, 1996; Grosch, 2001, Rowe, 2002; Huang, 2007];
- **związki karbonylowe** – powstają w wyniku rozpadu węglowodanów - mono-, di- i oligosacharydów - podczas reakcji Maillarda. Są prekursorami substancji o słodko-karmelowym i ziemistym zapachu. Związki  $\alpha$ -karbonylowe inicjują dekarboksylację aminokwasów. Wskutek tego powstają aldehydy otrzymywane z waniliny, izoleucyny, leucyny i metioniny: metylopropanal, 2- i 3- metylobutanal i metional. W wyniku fragmentacji cukrów połączonej z kondensacją wewnątrzcząsteczkową powstają związki karbonylowe: 2,3-butanodion i pentanodion [Semmelroch, Grosch, 1996; Grosch, 2001; Rowe, 2002; Huang, 2007]. Do nich należą:
  - **aldehydy** – najbardziej lotne związki kawy. **Metanal, etanal i aldehyd pirogronowy** mają kłujący i ostry zapach w odróżnieniu od aldehydów o dłuższych łańcuchach, których zapach jest lekki, owocowo-kwiatowy. Z powodu ulatniania i utleniania związki te bardzo szybko zanikają. Wysokie stężenia aldehydów obecne są w świeżo palonej kawie [Semmelroch, Grosch, 1996; Hérberger, Görgényi, 1999; Grosch, 2001; Rowe, 2002; Huang, 2007];
  - **ketony** – charakteryzują się bardzo zróżnicowanym aromatem – od słodkiego, owocowego (**aceton**) po gryzący i maślany w **2,3-butanodionie**. Tak jak aldehydy bardzo szybko się ulatniają. Powstające w wyniku karmelizacji cukru ketony pierścieniowe (**maltol i 3-metylocyklopent-2-en-2-olon**) mają słodki,



owocowy aromat spalonego cukru [Semmelroch, Grosch, 1996, Hérberger, Görgényi, 1999; Grosch, 2001; Rowe, 2002; Huang, 2007];

- **fenole** – najczęściej występują w niskich stężeniach. Posiadają dymny, spalony, ostry, goździkowy i gorzki aromat. Dzięki nim kawa ma lekko gorzki, ściągający smak. W kawach mocno palonych i robustach stężenie fenoli jest stosunkowo wysokie. Przeprowadzone badania wykazują, iż prekursorem głównych związków fenolowych: gwajakolu, 4-etylo- oraz 4-winylogwajakolu jest kwas chinowy [Semmelroch, Grosch, 1996, Grosch, 2001, Rowe, 2002; Huang, 2007];
- **kwasy karboksylowe** – sacharoza zawarta w kawie w procesie palenia ulega degradacji. Produktami tej reakcji są m.in. fruktoza, glukoza, arabinoza. Wymienione cukry redukujące ulegają fragmentaryzacji do związków o małej masie cząsteczkowej, głównie do kwasów alifatycznych. Część z tych kwasów wpływa na powstanie aromatu kawy, m.in. kwas 2- i 3-metylomasłowy o słodko-zjełczałym zapachu. Skład frakcji kwasów w kawie palonej to: kwas mrówkowy, kwas octowy, propanowy, 2-metylopropanowy, 2,3-metylobutanowy, 2-metylopropenowy, pentanowy, trans-2-butenowy, 3-metylopentanowy, 3,3-dimetylopropenowy, heksanowy, trans-2-metylo-2-butenowy, 2-etyloheksanowy, oktanowy, nonanowy, dekanowy, dodekanowy, tetradodekanowy, pentadekanowy [Semmelroch, Grosch, 1996, Grosch, 2001; Rowe, 2002; Huang, 2007].

### 2.3. Identyfikacja związków lotnych

Najistotniejszą organoleptyczną cechą kawy jest jej aromat, powstający w wyniku upalenia [Vitzhum, 1976]. Tworzy go wiele związków lotnych. Na podstawie aromatu oceniania jest jakość kawy. Istnieje wiele metod pozwalających na jego izolację i identyfikację [van Ruth, 2001]. Większość z nich oparta jest na analizie sensorycznej [Grosch, 1998; Stuetz, 1998; Stephan i wsp. , 2000; De Rovira, 2006; Biuletyn Techniczny, 2009] i instrumentalnej [Eichler, 1976; Stuetz, 1998; Jeleń, 2004].

Połączenie analizy instrumentalnej i sensorycznej w 1963 roku przez Rothe i Thomasa pozwoliło na selekcję związków, mających największy wpływ na kształtowanie się aromatu. Wyznaczony został próg wrażliwości sensorycznej, czyli najniższe stężenie przy którym można wyczuć dany związek, mający zdecydowany wpływ na aromat produktu. Powiązanie bezwzględnej zawartości związku i progu jego wyczuwalności sensorycznej pozwoliły na

wprowadzenie wskaźnika zwanego **wartością aktywności aromatu (OAV-ang. Odour Activity Value)**. Im wyższa wartość OAV tym mocniejsze oddziaływanie związku na aromat [Grosch, 1998; Grosch, 1999; Czerny, Grosch, 2000; Stephan i wsp., 2000; Mayer, Grosch 2001; Bult i wsp., 2002; Jeleń, 2004, Kumazawa, 2006].

Z uwagi na dużą liczbę zidentyfikowanych związków lotnych, wyznaczanie wartości OAV stało się zbyt czasochłonne. Dlatego też zastąpiono ją analizami **CHARM** (Combined Hedonic and Response Measurement Analysis) i **AEDA** (Aroma Extract Dilution Analysis) [Mayer i wsp., 1999; Grosch, 1999; Jeleń, 2004; Kumazawa, 2006; Scheidig, 2007]. Obie metody bazują na połączeniu technik analizy chromatograficznej i olfaktometrii, czyli tzn. **GC-O** [Holscher i wsp., 1990; Blank i wsp., 1992; Grosch, 1998; Czerny i wsp. 1999; Czerny, Grosch, 2000; Stephan i wsp., 2000; van Ruth, 2001; Counet i wsp., 2002; Akiyama, 2005; Akiyama, 2007; Lindinger, 2008], stanowią bardzo cenną metodę selekcji związków aktywnych aromatycznie ze złożonej mieszaniny. Dzięki tej metodzie możliwe jest wykrycie silnych zapachów bez określania ich chemicznej struktury.

CHARM i AEDA są metodami detekcji składników aromatu, pozwalają ocenić aktywność zapachową pojedynczych związków przez wąchanie wycieków serii rozcieńczeń z początkowego ekstraktu aromatu. Analiza oparta jest na określeniu progu wyczuwalności zapachu. Detektorem w obu metodach jest ludzki nos.

Metoda CHARM opracowana przez T. Acree na Uniwersytecie w Cornell w 1984 roku wykorzystuje rozcieńczenia w przypadkowej kolejności w celu uniknięcia stronniczości przy ocenie. Uczestnicy badania wykrywają początek i koniec percepcji każdego zapachu, opisując jego cechy sensoryczne. Całkowity czas elucji pików przedstawia wartość rozcieńczenia. Z otrzymanych danych konstruowane są CHARM-aromagrafy lub diagramy, na których widoczny jest obszar otrzymanego pików, który jest proporcjonalny do ilości zapachu w ekstrakcie [Stephan i wsp., 2000].

Metoda AEDA opracowana przez Groscha i Urlicha w 1987 roku oparta jest na wskazaniu przez uczestnika badań czy aromat może być postrzegany, czy też nie. Wynik badania stanowi wskaźnik rozcieńczenia zapachu **FD** (flavour dilution), który wyraża stosunek stężenia związku zapachowego w roztworze początkowym do stężenia w najbardziej rozcieńczonym ekstrakcie [Blank i wsp., 1992, Czerny, Grosch, 2000, Marsili, 2002]. Stąd wartość wskaźnika jest względną miarą natężenia związku zapachowego. A jednocześnie jest on proporcjonalny do wartości aktywności aromatu zapachowego w powietrzu. Im wyższa

wartość wskaźnika FD tym większy jest wpływ danego związku na aromat. Wyniki uzyskane w tej metodzie prezentowane są na FD-chromatogramach, przedstawiających indeksy retencji i czynniki rozcieńczenia w skali logarytmicznej [Grosch, 1998; Stephan i wsp., 2000] .

Jako pierwsi badanie ekstraktu aromatu kawy przy pomocy metody AEDA przeprowadzili Holscher i Blank [Grosch, 1998; Rowe, 2000]. Poniższa tabela porównuje wyniki otrzymane przez obu badaczy.

**Tabela I-10. Związki zapachowe zidentyfikowane za pomocą analizy AEDA w kawie palonej Arabika z Kolumbii**

Nr	Związek zapachowy	Nuta zapachowa	Wskaźnik FD	
			Holscher	Blank
1	3-Metylo-2-buten-1-tiol	Aminowa	32	200
2	2-Metylo-3-furanotiol	Mięsna, gotowana	128	500
3	2-Furfurytiol	Palona	256	500
4	Kwas 2-/3-metylobutanowy	Słodka	64	500
5	Metional	Gotowane ziemniaki	128	500
6	Nieznany	Owocowa	32	-
7	Trimetylopirazol	Palona, ziemna	16	-
8	Trimetylopirazyna	Palona, ziemna	64	200
9	Nieznany	Palona	128	-
10	3-Merkapto-3-metylo-1-butanol	Mięsna (rosołowa)	32	100
11	Mrówczan 3-merkapto-3-metylobutylowy	Ostra, palona	2048	500
12	3-Izopropylo-2-metoksypirazyna	Ziemna	128	100
13	5-Etylo-2,4-dimetylotiazol	Ziemna, palona	32	-
14	2-Etylo-3,5-dimetylopirazyna	Ziemna, palona	2048	200
15	Aldehyd fenylooctowy	Miodowa	64	25

16	2-Etentlo-3,5-dimetylopirazyna	Ziemna, palona	128	-
17	Linalol	Kwiatowa	32	100
18	2,3-Dimetylo-5-metylopirazyna	Ziemna, palona	512	-
19	2-Hydroksy-3,4-dimetylo-2-cyklopenten-1-on	Karmelowa	64	-
20	Gwajakol	Fenolowa	32	200
21	4-Hydroksy-2,5-dimetylo-3(2H)-furanon (HDF)	Karmelowa	16	500
22	3-Izobutylo-2-metoksypirazyna	Ziemna	512	500
23	2-Etyleno-3-etylo-5-metylopirazyna	Palona, ziemna	512	-
24	6,7-Dihydroksy-5-metylo-5(H)-cyklopentanopirazyna	Palona, słodka	32	50
25	(E)-2-nonenal	Tuszczowa	64	5
26	2(5)-Etylo-4-hydroksy-5(2)-metylo-3(2H)-furanon	Karmelowa	16	-
27	3-Hydroksy-4,5-dimetylo-2(5H)-furanon	Przyprawowa	512	-
28	4-Etylogwajakol	Ostra	256	25
29	Aldehyd anyżowy	Słodka, miętowa	32	-
30	5-Etylo-3-hydroksy-4-metylo-2(5H)-furanon	Przyprawowa	512	200
31	4-Winylogwajakol	Ostra	512	200
32	(E)- $\beta$ -Damascenon	Miodowa, owocowa	2048	500
33	Nieznany	Aminowa	64	-
34	Bis-(2-metylo-3-furyl)-disulphide	Mięsna, słodka	32	-
35	Wanilina	Waniliowa	32	-

*Źródło: wg Grosch, 1998*

Z tabeli wynika, iż pomimo wykrycia tych samych związków organicznych przez obu naukowców, wartość wskaźnika FD jest różna. Tak znaczne różnice mogły być spowodowane

rozbieżnościami w składzie aromatu, stężeniu, a również różnicami czułości metody GC-O w postrzeganiu związków zapachowych.

W związku z tym, iż w czasie analizy AEDA i CHARM możliwa jest utrata związków o temperaturze wrzenia niższej lub równej temperaturze wrzenia rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji, należy przeprowadzić analizę **GCOH** (headspace GC-O). Jest ona kombinacją analizy fazy nadpowierzchniowej z chromatografią gazową i olfaktometrią. Pozwala na wprowadzanie do badania próbek gazowych. Dzięki odpowiedniej kolumnie i rozdzielaczowi wycieku możliwe jest przeprowadzanie zarówno olfaktometrii, jak i detekcji przy użyciu płomieniowego detektora jonizującego. Dzięki tej metodzie zidentyfikowano kolejne związki, a także poszerzono nuty zapachowe związków już wykrytych [Grosch, 1998; Czerny, Grosch, 2000; Stephan i wsp., 2000] .

Poniższa tabela przedstawia związki zapachowe w kawie Arabika pochodzącej z Kolumbii zidentyfikowane przy pomocy GCOH [Grosch, 1998] .

**Tabela I-11. Związki zapachowe w kawie Arabika z Kolumbii zidentyfikowane przy użyciu GCOH**

Nr	Związek zapachowy	Nuta zapachowa	Wskaźnik FD
36	Aldehyd octowy	Owocowa	25
37	Merkaptan metylowy	Kapuściana	5
38	Propanal	Owocowa	5
39	Metylopropanal	Słodowa	5
40	2-metylobutanal	Słodowa	5
41	3-metylobutanal	Słodowa	12,5
42	2,3,-butanodion	Maślana	62,5
43	2,3-pentanodion	Maślana	125
44	Dimetyl trisulfid	Kapuściana	<5

*Źródło: wg Grosch, 1998*

Z kolei typowa analiza instrumentalna pozwala na dwojakié podejście do identyfikacji aromatu żywności [Stephan i wsp., 2000; Goodner i wsp. 2001; Campagnoli, 2004; Jeleń, 2004; Shilbayeh, Iskandarani, 2004; Shilbayeh, Iskandarani, 2005; Pardo, Sberveglieri, 2005; Chmielewski, Turek, 2006; Fortuna, Krysińska, 2007]:

- badanie poszczególnych związków, które składają się na aromat produktu, przy pomocy **chromatografii gazowej**, a także połączenia chromatografii gazowej i spektrometrii mas [Goodner i wsp. 2001; Sanz i wsp., 2001; Ettre, 2002; Ryan i wsp., 2004; Pardo, Sberveglieri, 2005],
- badanie aromatu jako całości przy użyciu **elektronicznego nosa** [Nagle, 1998; Pecul, 1998; Kermani i wsp., 2005; Kim i wsp. 2005; Chmielewski, Turek, 2006; Fortuna, Krysińska, 2007].

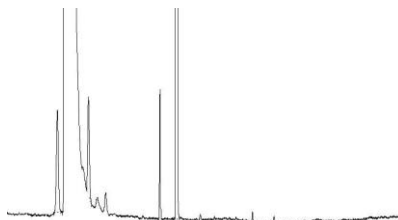
Wykorzystanie pierwszej grupy badań, bazującej na analizie fazy nadpowierzchniowej datuje się na lata 50, kiedy to wykazano przydatność techniki statycznego headspace w kontroli utleniania lipidów. 20 lat później nastąpił rozwój technik dynamicznego headspace. Technika najczęściej stosowaną, służącą do rozdzielania mieszanin związków lotnych jest chromatografia gazowa. Technika ta, chociaż znana od lat 40 ubiegłego wieku, dopiero dzięki zastosowaniu kolumn kapilarnych, umożliwiła rozdział złożonych aromatów, składających się z kilkuset związków. Chromatografia gazowa opiera się na zjawisku oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy związkami chemicznymi, które są składnikami analizowanej mieszaniny i wypełnieniem kolumny [Ettre, 2002; Kalb, Ettre, 2006]. Zasada działania jest następująca. Gaz nośny (hel, wodór) pochodzący z butli gazowej płynie przez regulator przepływu, oczyszczalnik oraz przepływomierz, a następnie przez kolumnę i detektor do atmosfery. W kolumnie następuje rozdział mieszaniny na poszczególne związki lotne. Za pomocą detektora wykrywane jest i mierzone stężenie kolejnych składników mieszaniny w gazie nośnym [Witkiewicz, 2005]. Detektory mogą być [Wang i wsp. 1983; Jeleń, 2004]:

- uniwersalne, m.in. FID płomieniowo-jonizacyjny (z ang. *Flame Ionization Detector-FID*), którego działanie polega na rozkładzie na jony cząsteczek w płomieniu oraz rejestracji zmian potencjału.
- selektywne, m.in. azotowo-fosforowy NPD - termojonowy – stosowany do wykrywania śladowych ilości związków fosforu i azotu. Jest odmianą detektora płomieniowo-jonizacyjnego.

W analizie związków zapachowych najbardziej pomocnym detektorem jest spektrometr masowy, który może być wykorzystywany jako detektor zarówno uniwersalny, jak

i selektywny. Połączenie technik GC-MS dało niezbędne narzędzie wykorzystywane w analizie złożonych mieszanin, np. związków zapachowych [Bróhan i wsp., 2009].

Czas przejścia związku chemicznego przez całą kolumnę nazywany jest czasem retencji, na który wpływ mają warunki przeprowadzenia analizy, czyli temperatura i szybkość przepływu gazu nośnego. Czas retencji jest wartością specyficzną dla każdego składnika analizowanej cieczy i danej kolumny. Efektem rozdzielania chromatograficznego jest chromatogram (Rysunek I-16), przedstawiający wykres wskazań sygnału detektora w funkcji czasu lub w funkcji objętości fazy ruchomej. Obrazem stężenia pojedynczej substancji w funkcji czasu jest pik. Powierzchnia pików jest proporcjonalna do ilości danego składnika [Ettre, 2002; Kolb, Ettre, 2006].



**Rysunek I-16. Przykładowy chromatograf**

Powyższe techniki nie mają zastosowania w przypadku substancji występujących w ilościach śladowych, dlatego też zaczęto stosować bardziej zaawansowane techniki pomiarowe.

W 1982 roku opracowany został przez Persanda i Dodda na Uniwersytecie Warwick w Anglii prototyp elektronicznego nosa, nazwany e-nos, w celu standaryzacji i obiektywizacji zapachów [Nagle, 1998; Brzeski, 2001; Goodner i wsp. 2001; Ampuero, Bosset, 2003 Jeleń, 2004, Shilbayeh, Iskandarani, 2004; Kermani i wsp., 2005; Kim i wsp., 2005 Shilbayeh, Iskandarani, 2005; Casalnuovo i wsp. 2006; Chmielewski, Turek, 2006; Leake, 2006, Fortuna, Krysińska, 2007]. To przyrząd analityczny, który pozwala na szybką identyfikację mieszanin, przez naśladowanie zasad działania węchu biologicznego. [Kośmider, 2000; Caban i wsp. 2003; Ampuero, Bosset, 2003; Chmielewski, Turek, 2006; Chmielewski i wsp., 2007; Fortuna, Krysińska, 2007]. Definicja elektronicznego nosa brzmi następująco:

*„instrument składający się z zespołu elektronicznych sensorów chemicznych o częściowej selektywności i odpowiednim układzie identyfikującym, zdolnym do rozpoznawania prostych lub złożonych zapachów”.*

Elementem wykrywającym substancję lotną jest sensor, który zmienia informację chemiczną, zależną od stężenia specyficznych składników próby do całkowitego składu próby, na sygnał użyteczny analitycznie [Pecul,1998; Ampuero, Bosset, 2003; Benedetti i wsp., 2004; Pardo, Sberveglieri, 2005; Chmielewski, Turek, 2006; Fortuna, Krysińska, 2007]. Można wyróżnić kilka rodzajów sensorów chemicznych:

- masowy – zmiany masy, lepkości spowodowane absorpcją substancji,
- termiczny – zmiany temperatury spowodowane oddziaływaniem chemicznym,
- optyczny – zmiany intensywności światła spowodowane przez absorpcję,
- elektromechaniczny – zmiany potencjału lub oporności spowodowane przez przeniesienie ładunku.

Pracują one najczęściej na zasadach [Casalnuovo i wsp. 2006; Chmielewski, Turek, 2006]:

- zmiany oporności:
  - czujnik metal-tlenek-półprzewodnik (**MOS**-metal oxide semiconductor sensor),
  - przewodnościowy czujnik polimerowy (**CP**- conducting polymer sensor),
  - zespolony czujnik polimerowy (polymer composite sensor),
- zmiany potencjału
  - tranzystor polowy MOS – metal-tlenek-półprzewodnik – (**MOSFET**- metal oxide semiconductor field effect transistor),
- zmiany częstotliwości
  - objętościowa fala akustyczna (**BAW**-bulk acoustic wave)
  - akustyczna fala powierzchniowa (**SAW**-surface acoustic wave)
- innych, jak spektrometr masowy (**MS**-mass spektrometer).

W sposobie obróbki komputerowej danych zebranych przez czujniki e-nosy bardzo przypominają prawdziwe nosy. Zapach, który jest odczuwalny pochodzi od kilkuset różnych związków. Tak jak w przypadku ludzkiego nosa odbierane jest ogólne wrażenie. W elektronicznym nosie znajduje się od kilku do kilkunastu czujników, wrażliwych na różne substancje [Nagle, 1998; Ampuero, Bosset, 2003; Benedetti i wsp. 2004; Shilbayeh, Iskandarani, 2004; Pardo, Sberveglieri, 2005; Win, 2005; Casalnuovo i wsp. 2006; Chmielewski, Turek, 2006; Mitrovics, Röck, 2007]. W zależności od badanej substancji wymagana jest różna liczba sensorów i ich rodzaj, co przedstawia poniższa tabela.

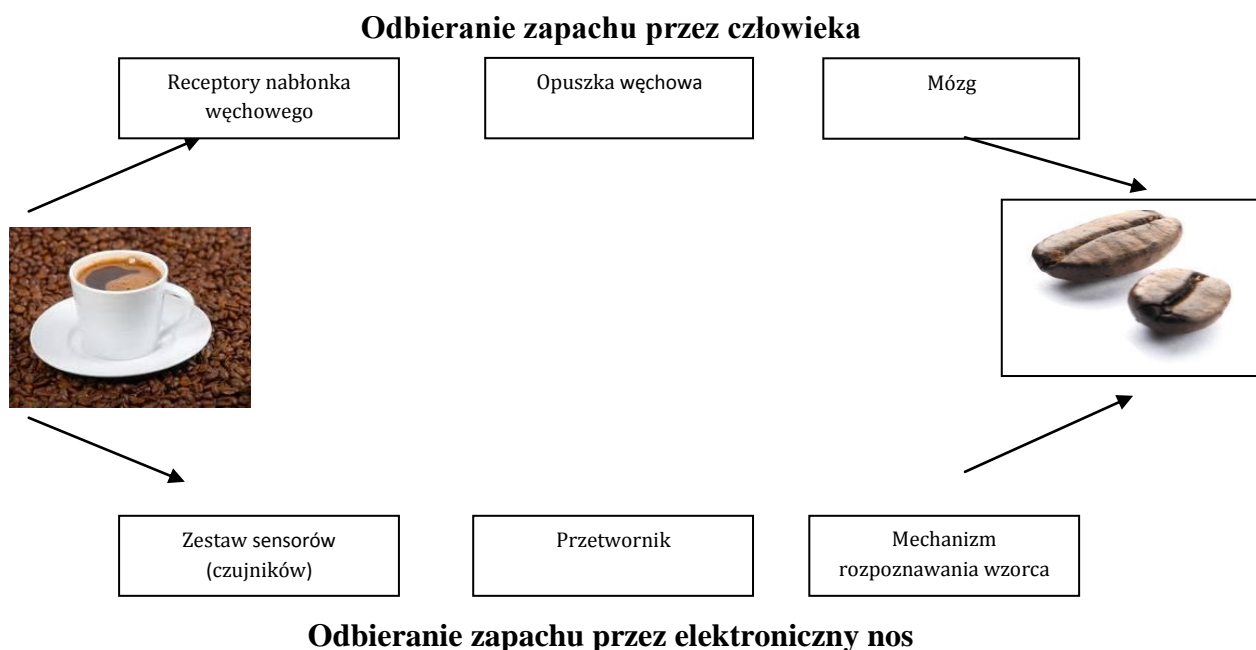


**Tabela I-12. Przykładowe zastosowanie nosa elektronicznego**

<b>Napój</b>	<b>Rodzaj badania</b>	<b>Liczba sensorów/rodzaj</b>
Kawa	Rozróżnianie kaw arabika i robusta	6/MOS
	Rozróżnianie mieszanek i rodzajów palenia	12/MOS
	Rozróżnianie rodzajów	12/CP
Napoje typu Cola	Rozróżnianie pomiędzy napojem cola i cola light	6/MOS
Woda	Zanieczyszczenia w wodzie pitnej	4/MOS
Piwo	Rozróżnianie pomiędzy jasnym pełnym a ciemnym mocnym	12/CP
Wino	Rozróżnianie rodzajów i roczników	4/MOS
Whisky	Rozróżnianie japońskich whisky	8/BAW
Mocne alkohole	Rozróżnianie brandy, ginu i whisky	5/CP

*Źródło: wg Chmielewski, Turek, 2006*

Analiza sygnałów czujnika identyfikuje mieszaninę, a nie konkretny związek. Dzięki temu możliwe jest skrócenie czasu analiz. Elektroniczny nos zmienia zebrane dane o zapachu na postać cyfrową przedstawiając je w różnej formie: tabel, wykresów i obrazów. Przy złożonych danych stosuje się **pattern recognition** (porównywanie z wzorcem) lub sieci neuronowe [Pardo i wsp. 2000; Caban i wsp., 2003; Benedetti i wsp. 2004; Shilbayeh, Iskandarani, 2004; Win, 2005; Chmielewski, Turek, 2006; Mitrovics, Röck, 2007], które zdolne są do uczenia się w sposób podobny do mózgu. Działanie elektronicznego nosa przypomina percepcję zapachu przez człowieka [Nagle, 1998; Shilbayeh, Iskandarani, 2004]. Porównanie to przedstawione jest poniżej.



**Rysunek I-17. Porównanie percepcji zapachu przez człowieka i elektroniczny nos**

*Źródło: Wg Leake'a, 2006*

## 2.4. Czynniki wpływające na obniżenie jakości kawy podczas przechowywania

Kawa palona należy do produktów wyjątkowo trwałych. Wysokie temperatury palenia i powstające nowe związki chemiczne oraz niska aktywność wody zapobiegają psuciu się produktu, które wywołują enzymy i mikroorganizmy. Niemniej w czasie przechowywania kawy zachodzą zmiany chemiczne i fizyczne, które w znacznym stopniu mogą wpływać na jakość i akceptowalność naparu kawowego. Zmiany te odpowiadają za wietrzenie kawy palonej, ale mówi się, że biorą udział również w procesie starzenia. Nie można dokładnie określić granicy pomiędzy wietrzeniem i starzeniem. Starzenie to krótki okres tuż po upaleniu, gdy kawa leżakuje w odpowiednich warunkach technologicznych w celu poprawy jej właściwości sensorycznych. Zmiany fizyczne i chemiczne zachodzące po upaleniu są nieuniknione. Natomiast proces wietrzenia mogą spowolnić odpowiednie warunki mielenia i pakowania. Ponowne przyspieszenie procesów następuje zwykle po otwarciu opakowania kawy przez konsumenta. Reasumując czynnikami obniżającymi jakość kawy palonej w czasie przechowywania są: temperatura, aktywność wodna, dostępność tlenu i światła [Holscher, Steinhart, 1992; Matyjaszczyk, 1997; Full i wsp. 2001; Labuza i wsp. 2001].

### 2.4.1. Temperatura

Na tempo procesów wietrzenia zdecydowany wpływ ma temperatura w jakiej przechowywana jest kawa [Eichner, Schwartzberg, 2006]. Zmiana warunków temperaturowych o 10<sup>0</sup>C może dwukrotnie przyspieszyć szybkość zachodzących reakcji utleniania [Sivetz, Derosier, 1979]. Zależność szybkości reakcji rozkładu w funkcji temperatury obrazuje poniższe równanie:

$$v = K_n q^n$$

gdzie:

$$K_n = A^{E\alpha/RT} \text{ - stała Arreniusa}$$

$E\alpha$  - energia aktywacji

$q^n$  – poziom jakości w czasie  $t_n$

Kolejne równanie umożliwia wyznaczenie indeksu empirycznego  $Q_{10}$ , który pozwala na określenie, ile razy wzrośnie szybkość reakcji rozkładu przy zmianie temperatury o 10<sup>0</sup>C.

$$\log Q_{10} = \frac{E\alpha}{R} * \frac{10}{T(T+10)}$$

gdzie:

$E\alpha$  - energia aktywacji

T - temperatura

Niestety trudno określić znaczenie wahań temperaturowych spowodowanych dobowymi zmianami i warunkami panującymi w czasie transportu. Można przypuszczać, że w wyniku zmian temperatury konkurencyjne reakcje rozkładu przebiegające w równym czasie angażują większą liczbę związków chemicznych niż by to miało miejsce w warunkach stałej temperatury [Full i wsp., 2001; Illy, Viani, 2005] .

Świeżość kawy można wydłużyć przechowując ją w niskiej temperaturze, która powoduje:

- zmniejszenie lotności związków odpowiedzialnych za zapach kawy,
- unieruchomienie cząstek wody,
- zmniejszenie tempa przebiegu reakcji utleniania nawet o 50 %,
- krzepnięcie oleju kawowego.

#### 2.4.2. Aktywność wodna

Kawa jest produktem higroskopijnym. Po zakończeniu procesu palenia kawa zawiera około 1% wody. W wyniku chłodzenia jej zimną wodą zawartość wilgoci wzrasta. Przy chłodzeniu powietrzem zawartość wilgoci pozostaje niezmienna. W przypadku gdy kawa nie jest opakowana, a znajduje się w miejscu gdzie wilgotność względna powietrza wynosi 25 %, jej wilgotność wzrasta do 5 %. Im wyższa wilgotność względna tym większy wzrost wilgotności kawy [Nicoli, Manzocco, 2007].

Hydroliza niektórych związków odpowiedzialnych za aromat naparu i niekorzystne działanie tlenu zachodzą w obecności nadmiaru wilgoci. Poniższa tabela przedstawia wpływ wilgoci na kawę poddaną swobodnemu działaniu powietrza [Matyjaszczyk, 1997].

**Tabela I-13. Wpływ wilgoci na kawę poddaną działaniu powietrza**

Wilgotność względna (%)	Wystąpienie smaku starej kawy
100	3-4 dni
50	7-8 dni
0	21-28 dni

*Źródło: Matyjaszczyk, 1997*

Należy podkreślić, iż znaczenie szybciej wietrzeje kawa mielona, gdyż większa jest powierzchnia narażona na działanie wilgoci. Barię ograniczającą wpływ wilgotności na produkt powinno być opakowanie, którego przepuszczalność przy wilgotności względnej powietrza 65 % nie przekracza 2 mg/ m<sup>2</sup>.

### 2.4.3. Dostępność tlenu

Główną przyczyną pogarszania się jakości kawy palonej w czasie przechowywania jest kontakt z tlenem, który przedostaje się do opakowań w dwojaki sposób [Matyjaszczyk, 1997]:

- w czasie pakowania, co spowodowane może być złą regulacją maszyny pakującej lub jej awaryjnością,
- wskutek desorpcji gazów, które zostały zaabsorbowane na drobinkach kawy w czasie palenia, mielenia i transportu.

Zapoczątkowanie reakcji utleniania wielu związków lotnych i tłuszczów wywołane jest obecnością tlenu w opakowaniu: pojawia się charakterystyczny zwietrzały zapachu i smaku. Niemniej wysoka barierowość nowoczesnych opakowań w stosunku do gazów eliminuje prawie całkowicie przenikanie tlenu przez ścianki [Matyjaszczyk 1997; Matyjaszczyk 1998; Shimoni, Labuza, 2000; Labuza i wsp. 2001; Illy, Viani, 2005].

Z danych literaturowych wynika, iż w pierwszych godzinach po zapakowaniu obserwuje się zdecydowany wzrost zawartości tlenu w opakowaniu, wywołany desorpcją z drobin zmielonej kawy. Zawartość początkowa tlenu w opakowaniach zdjętych z linii produkcyjnej wynosiła w zależności od rodzaju opakowania 1,2% - pakowanie próżniowe i 0,7% - pakowanie w atmosferze azotu. Z czasem zawartość tlenu rośnie, z tym że inny jest przebieg zmian stężenia tlenu w obu sposobach opakowania. Mianowicie w opakowaniach próżniowych następuje najpierw szybki, sześciogodzinny wzrost zawartości tlenu do poziomu 1,7- 2,2%, co stanowi 50-80% w stosunku do zawartości pierwotnej. Potem przez dwie doby utrzymuje się jego maksymalna zawartość. Po trzech miesiącach następuje spadek do poziomu 0. W opakowaniach z azotem następuje osiemnastogodzinny wzrost zawartości tlenu do 1%, potem około doby obserwuje się maksymalną zawartość. Następnie dwa miesiące zajmuje spadek do poziomu 0 [Matyjaszczyk 1997; Matyjaszczyk 1998; Shimoni, Labuza, 2000; Labuza i wsp. 2001; Illy, Viani, 2005].

Z uwagi na to, iż tlen jest gazem aktywnym chemicznie i podczas przechowywania w temperaturze pokojowej wchodzi w reakcje z innymi związkami zawartymi w kawie, następuje spadek jego zawartości w opakowaniach. Spowolnienie tempa spadku zawartości tlenu w opakowaniach wywołane jest wpływem czasu, a także obniżeniem temperatury przechowywania do około 3°C.

Tlen pochodzący z desorpcji gazów obniża walory organoleptyczne kawy. Wywołuje również pęcznienie opakowań, co jest dużym problemem w magazynowaniu, transporcie i sprzedaży kawy. W celu zapobiegania pęcznieniu opakowań można zastosować odgazowanie mielonej kawy, przechowywać ją w specjalnych pojemnikach czy stosować jednokierunkowe wentyle (mikrozaworki) [Matyjaszczyk 1997; Matyjaszczyk 1998; Shimoni, Labuza, 2000; Labuza i wsp. 2001; Illy, Viani, 2005].

## **2.5. Procesy zachodzące w kawie palonej podczas przechowywania**

### **2.5.1. Straty związków lotnych kawy**

Zakończenie procesu palenia daje początek przemianom związków lotnych. W poprzednim rozdziale zostały opisane czynniki mające zdecydowany wpływ na te przemiany. Natomiast zmiana zawartości związków lotnych wywołana jest procesami takimi jak: utlenianie, wyparowywanie i reakcje międzycząsteczkowe.

Procesy te zachodzą równocześnie, niemniej z różną szybkością, zależnie od stopnia upalenia ziaren, grubości przemiału, temperatury przechowywania, a także od zawartości pary wodnej i tlenu w opakowaniach [Steinhardt, Holscher, 1991; Grosch, 1999, 2000; Czerny, Schrieberle, 2001; Illy, Viani, 2005].

#### **2.5.1.1. Utlenianie**

Główną przyczyną wietrzenia kawy i powstawania charakterystycznego zwietrzałego zapachu są reakcje utleniania związków lotnych aromatu kawy. Powodują one bądź rozkład substancji nadających kawie przyjemny aromat, bądź powstawaniem związków o nieprzyjemnym smaku i zapachu.

Aldehydy, ketony, alkohole, fenole i tiole są substancjami szczególnie wrażliwymi na procesy utleniania. Aldehydy przekształcają się w kwasy, charakteryzujące się nieprzyjemnym zapachem i smakiem. Takie substancje, o bardzo niskim progu wyczuwalności, są szczególnie niepożądane. Kolejnymi związkami, które utleniając się do dwusiarczków mają zdecydowany wpływ na zmianę zapachu w czasie przechowywania są 2-metylo-3-furanotiol (MFT) i 2-furfurylotiol (FFT) [Steinhardt, Holscher, 1991; Hoffmann i wsp. 1996; Grosch, 1999,2000; Czerny, Schrieberle, 2001; Illy, Viani, 2005].

### **2.5.1.2. Parowanie**

Pogorszenie się walorów organoleptycznych kawy wywołane jest również tym, iż ponad 20 % składników aromatu kawy osiąga swój punkt wrzenia w temperaturze pokojowej lub niższej. Na przykład aldehyd octowy ma punkt wrzenia w temperaturze 21<sup>0</sup>C, a merkaptan metylowy w 6<sup>0</sup>C [Matyjaszczyk, 1997]. Te dwie substancje wraz z aldehydami Steckera i związkami  $\alpha$ -dikarbonyłowymi ulatniają się z kawy mielonej w temperaturze pokojowej w ciągu kilkunastu godzin, powodując pogorszenie cech organoleptycznych naparu [Matyjaszczyk, 1997]. W poprzednich rozdziałach sygnalizowano, że kawa mielona jest bardziej wrażliwa na działanie czynników zewnętrznych, które pogarszają jej jakość. Wywołane jest to rozdrobnieniem ziarenek kawy do małych cząstek, rzędu 0,1-0,5 mm, co ułatwia czynnikom zewnętrznym dostęp do jej składników. Szybkość procesu parowania jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości cząstek [Steinhardt, Holscher, 1991; Hoffmann i wsp. 1996; Grosch, 1999, 2000; Czerny, Schrieberle, 2001; Illy, Viani, 2005].

### **2.5.1.3. Reakcje międzycząsteczkowe**

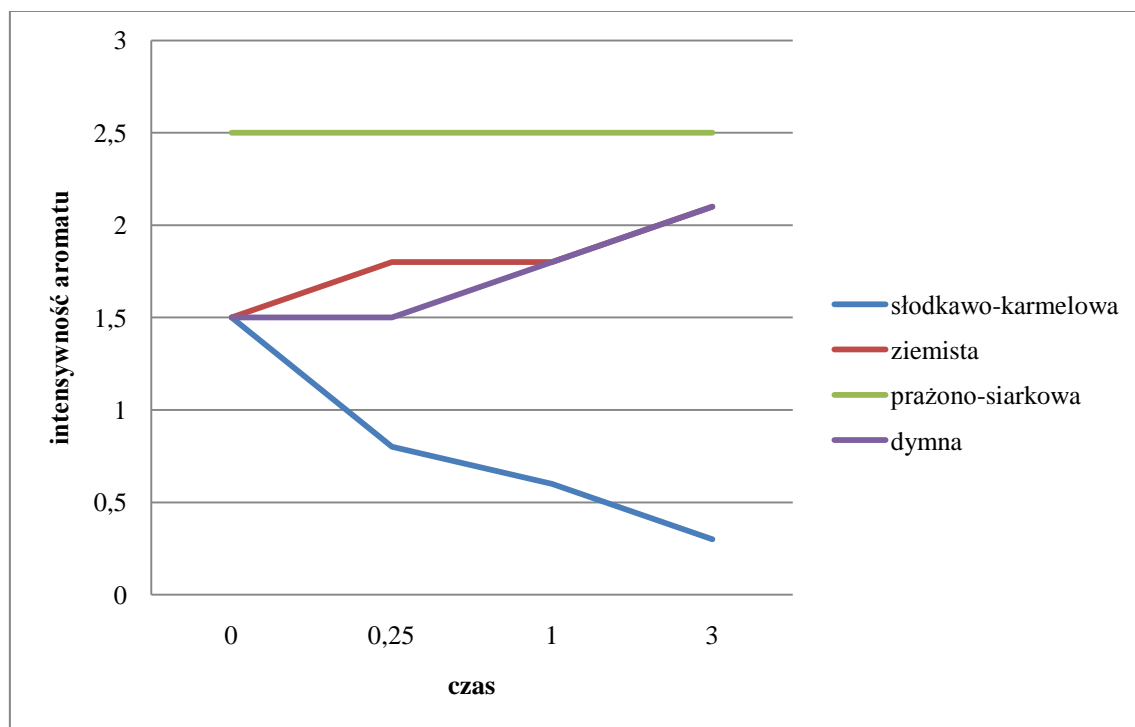
Reakcje międzycząsteczkowe powodują zmiany we frakcjach związków lotnych kawy. Prowadzą one do powstania innych lotnych bądź nielotnych związków chemicznych. Przykładem na to może być reakcja aldehydów lub związków  $\alpha$ -dikarbonylowych ze związkami zawierającymi wolne grupy aminowe.

Negatywny wpływ na jakość kawy mają także reakcje chemiczne związków lotnych, które prowadzą do zredukowania ich ilości. Ogólnie oznaką starzenia się kawy jest zmiana jej aromatu z płaskiego poprzez stary i zjełczały do zapachu kakao. Smak kawy o takim zapachu jest gorzki [Sivetz, Dosrosier, 1979; Steinhardt, Holscher, 1991; Hoffmann i wsp. 1996; Grosch, 1999, 2000; Czerny, Schrieberle, 2001; Illy, Viani, 2005].

### **2.5.1.4. Szybkość zaniku aromatu**

W 1999 roku Grosch zaprezentował wyniki badań dotyczące zaniku aromatu kawy podczas przechowywania [Grosch, 1999]. Przedmiotem badań była kawa średnio palona, świeża, zmielona Arabika pochodząca z Kolumbii. Przechowywano ją przy swobodnym dostępie światła w temperaturze pokojowej przez okres 3 godzin. Zespół 10 ekspertów oceniał intensywność poszczególnych nut zapachowych: słodkavo-karmelowej, ziemistej, prażono-siarkowej i dymnej, przy wykorzystaniu metody punktowej w skali od 0 do 3 (0-brak zapachu, 3-bardzo intensywny zapach). Wyniki badań przedstawia poniższy wykres I-13,

z którego wynika, iż intensywność nuty słodkavo-karmelowej spadła po trzech godzinach z 1,5 do 0,3 punktu. Intensywność nuty ziemistej i dymnej wzrosła do 2,1 punktu. Stężenie nuty prażono-siarkowej pozostało na tym samym poziomie 2,5 punktu.



**Wykres I-13. Zmiany w profilu zapachu świeżo mielonej kawy**

*Źródło: Opracowanie własne, wg Grosch, 1999*

W dalszej części badań przeprowadzono analizę fazy nadpowierzchniowej przy użyciu techniki GC-MS. Do badań użyto 2,5 g świeżo mielonej kawy Arabika, przechowywanej w temperaturze pokojowej, w warunkach swobodnego dostępu powietrza. Pierwszego pomiaru dokonano po 15 minutach, kolejne po 1 i 3 godzinach [Grosch, 1999]. Wyniki badań przedstawia tabela I-14.



**Tabela I-14. Utrata związków lotnych podczas przechowywania<sup>a</sup>**

Związek lotny	Czas przechowywania po zmieleniu (h)			
	0	0,25	1,0	3,0
Merkaptan metylu	1,9	1,9	n.m	n.m
Aldehyd octowy	45,7	40,0	n.m	n.m
2,3-butanodion	7,5	3,5	2,6	2,1
2,3-pentandion	7,4	3,7	3,7	3,3
Metylopropanal	4,9	1,7	1,2	1,0
2-metylobutanal	7,0	2,3	1,8	1,6
3-metylobutanal	3,6	1,4	1,1	1,0

*Zródło: wg Grosch, 1999*

a-stężenie ( $\mu\text{g/g}$ ) w fazie nadpowierzchniowej

n.m.-niemierzalne

Z tabeli wynika, iż w czasie pierwszego pomiaru stężenie dwóch aldehydów Strecker'a: metylopropanalu i 2,3-metylobutanalu spadło o 1/3 wartości, natomiast 2,3- butanodionu i 2,3-pentandionu o 50 %. Stężenie merkaptanu metylu nie zmieniło się, a aldehydu octowego zmalało nieznacznie. Kolejne pomiary przyniosły niewielkie spadki stężenia badanych związków [Grosch, 1999].

W ostatnim etapie badań dokonano porównania ilości związków w kawie ziarnistej i kawie świeżo mielonej w okresie przechowywania 15 minut i 30 minut. Wyniki badań zawiera tabela I-15.

**Tabela I-15. Porównanie utraty związków lotnych w kawie ziarnistej i mielonej**

Związek lotny	Kawa ziarnista <sup>a</sup>	Kawa mielona <sup>a</sup>
Merkaptan metylu	0,5 (11) <sup>b</sup>	1,9(43) <sup>b</sup>
Aldehyd octowy	14,1(12)	45,7(39)
2,3-butanodion	0,9(1,8)	7,5(15)
2,3-pentandion	1,1(3,1)	7,4(21)
Metylopropanal	0,9(3,7)	4,9(20)
2-metylobutanal	1,1(4,3)	7,0(27)
3-metylobutanal	0,6(3,6)	3,6(22)

*Źródło: wg Grosch, 1999*

<sup>a</sup> stężenie w (µg/g)

<sup>b</sup> utrata związków lotnych w %

Jak wynika z powyższej tabeli, z kawy mielonej wyparowało więcej związków lotnych niż z kawy ziarnistej. Największą różnicę można zaobserwować w stężeniu 2,3 – butanodionu. Najmniejszą różnicę widać w przypadku aldehydu octowego.

Podsumowując można stwierdzić, iż z kawy ziarnistej nastąpiła niewielka utrata związków lotnych, mieszcząca się w granicach 1,8 do 12 %. Natomiast w kawie mielonej ten ubytek był znacznie większy i kształtował się na poziomie od 15-43% [Grosch, 1999].

### **2.5.2. Straty związków nielotnych kawy**

Oprócz strat związków lotnych na obniżenie jakości kawy wpływają zmiany we frakcjach związków nielotnych, m.in. tłuszczowców. Otrzymywana z zielonych ziaren kawy frakcja rozpuszczalna w eterze to olej kawowy. Zawartość oleju w Arabice i Robuście znacznie się różni: w Arabice 11,1-13,6%, a w Robuście 4,4,-4,8%. Skład oleju kawowego jest następujący: triglicerydy 79 %, estry terpenowe 17%, sterole, wolne terpeny, tokoferole i niezidentyfikowane substancje stanowią pozostałe 4%. Natomiast w skład estrów glicerolu wchodzi kwas: palmitynowy-30%, stearynowy, oleinowy i linolowy – 40%. Należy zaznaczyć, iż nie wszystkie związki frakcji lipidów znajdujące się w zielonych ziarnach są obecne po zakończeniu procesu palenia [Steinhardt, Holscher, 1991; Grosch, 1999,2000; Czerny, Schrieberle, 2001; Illy, Viani, 2005].

Kolejnym procesem zachodzącym podczas przechowywania jest migracja składników olejnych, która rozpoczyna się w czasie palenia i trwa nadal w procesie odgazowywania.

Powodem migracji jest wypychanie przez CO<sub>2</sub> tych składników na zewnątrz przez pory w komórkach. Jednak wzrost lepkości olejków w niskiej temperaturze spowalnia ten proces. Olej kawowy utrzymujący się na powierzchni ziarna jest narażony na niekorzystne procesy, które wpływają na pogorszenie właściwości sensorycznych kawy. Do tych procesów można zaliczyć: utlenianie, hydrolizę glicerydów, izomeryzację i polimeryzację kwasów tłuszczowych. A ich intensywność jest uzależniona od składu kwasów tłuszczowych, obecności przeciwutleniaczy i proutleniaczy oraz warunków przechowywania [Steinhardt, Holscher, 1991; Grosch, 1999, 2000; Czerny, Schrieberle, 2001; Homma i wsp., 2001; Illy, Viani, 2005].

Podczas autooksydacji tłuszczów powstają związki zawierające grupy aldehydowe, ketonowe, wodorotlenowe i karboksylowe, charakteryzujące się zwykle nieprzyjemnym smakiem i zapachem, a także bardzo niskim progiem wyczuwalności, nawet 0,08 µg/l<sup>-1</sup> wody. Powyższe reakcje katalizuje światło i podwyższona temperatura. Dzięki przechowywaniu w niskiej temperaturze, utrzymaniu odpowiednio niskiej aktywności wodnej i usunięciu tlenu z opakowania można doprowadzić do zahamowania reakcji autooksydacji. Kawa o mocnym paleniu i kawa mielona są w szczególności narażone na reakcje utleniania. W kawie mielonej następuje szybsza utrata bariery ochronnej w postaci CO<sub>2</sub>, co powoduje wzrost powierzchni kontaktu olej - tlen. Bardzo szybkie odgazowanie i wzrost porowatości jest przyczyną gromadzenia się na powierzchni kawy mocno palonej dużej ilości oleju kawowego.

Wzrost lepkości cząstek kawy prowadzi do zbrylenia i nierównomiernego zaparzania. Wg danych literaturowych stężenie głównego kwasu tłuszczowego (linolowego) w ziarnach zjełczałych, jest znacznie mniejsze niż w ziarnach świeżych. Stężenie głównego kwasu nasyconego – stearynowego pozostaje na tym samym poziomie zarówno w ziarnach zjełczałych, jak i w świeżych. Glicerol i wolne kwasy tłuszczowe – produkty końcowe hydrolizy tłuszczów, znacznie łatwiej ulegają utlenianiu niż związane w glicerydach. Przyczyną pogorszenia cech sensorycznych kaw są zatem i wolne kwasy tłuszczowe, i produkty ich utleniania. Ogrzewanie i utlenianie wywołują polimeryzację nienasyconych kwasów tłuszczowych. Jest to proces wieloetapowy, który przebiega przy udziale wolnych rodników. Wzrost masy cząsteczkowej i zwiększona lepkość tłuszczów jest skutkiem polimeryzacji kwasów tłuszczowych [Steinhardt, Holscher, 1991; Grosch, 1999, 2000; Czerny, Schrieberle, 2001; Homma i wsp., 2001; Illy, Viani, 2005].

### **2.5.3. Wzrost zawartości CO<sub>2</sub> w opakowaniach kawy mielonej**

W czasie palenia kawy dochodzi do powstawania i ulatniania się dużej ilości gazów, przede wszystkim CO<sub>2</sub>, od 5 do 12 dm<sup>3</sup>/kg. Odgazowanie kawy ziarnistej i jej mielenie wywołuje dalszą desorpcję gazów. Część z nich pozostaje w porach ziaren i ulatnia się z drobin kawy mielonej po jej zapakowaniu [Matyjaszczyk, 1998].

W literaturze można znaleźć wyniki na temat badań sprawdzających desorpcję CO<sub>2</sub> z opakowanej kawy mielonej. Analizie poddano mieszankę kawy Arabiki i Robusty. Kawa pakowana została w atmosferze azotu i przechowywana w temperaturze pokojowej. W paczkach zdjętych bezpośrednio z linii produkcyjnej nie stwierdzono CO<sub>2</sub>. Dopiero w ciągu pierwszej doby przechowywania można było zauważyć zasadniczy wzrost zawartości CO<sub>2</sub>. Tendencja wzrostowa utrzymywała się jeszcze w ciągu dwumiesięcznego okresu przechowywania, wywołana przebiegającą dalej, jednak znacznie wolniej, desorpcją. Zawartość CO<sub>2</sub> wynosiła średnio 23% objętości [Matyjaszczyk, 1998].

### **2.6. Ekstraktywność kawy**

Przygotowanie naparu kawowego to ekstrakcja gorącą wodą związków rozpuszczalnych, które zawarte są w kawie palonej [Świdorski, 1999]. Sposób przygotowania i stopień zmielenia kawy mają istotny wpływ na ilość związków, które przechodzą do naparu, może się ona wahać od 18 do 35% [Matyjaszczyk, 2001]. Jednakże zawartość związków w naparze kawowym sporządzonym w warunkach domowych przy pomocy ekspresu do kawy wynosi ok. 22%, a stężenie naparu waha się od 1 do 3%.

Oprócz związków nieznanych, do naparu przechodzą polisacharydy, a także kwas chlorogenowy, składniki mineralne, substancje białkowe i tłuszczowe oraz kofeina. Różny jest też sposób przechodzenia związków do naparu, a mianowicie kofeina rozpuszcza się bardzo łatwo i już po 2 minutach parzenia napar zawiera około 80% zawartości w kawie. Nadający aromat kawie kafeol również łatwo przechodzi do naparu. Jednakże są związki, które ulatniają się podczas zaparzania, np. CO<sub>2</sub>, związki lotne. Ciemna barwa i goryczkowy smak napoju wywołany jest produktami rozkładu skarmelizowanych cukrów, a w mniejszym stopniu również gorzkimi kofeiną i trygoneliną. Cierpkość kawy kształtowana jest przez garbniki, które powoli rozpuszczają się w gorącej wodzie, a o wiele szybciej we wrzącej. Dlatego też napar sporządzony w 95<sup>0</sup>C jest zdecydowanie łagodniejszy od otrzymanego w 100<sup>0</sup>C. Ilość garbników w ekstrakcie uzależniona jest też od stopnia rozdrobnienia [Eichler,

1976; Clarke, Macrae, 1985; Świdorski, 1999; Sarrazin i wsp. 2000]. Poniższa tabela przedstawia zawartość składników naparu kawy Arabiki w odniesieniu do suchej substancji.

**Tabela I-16. Zawartość składników naparu kawy Arabika**

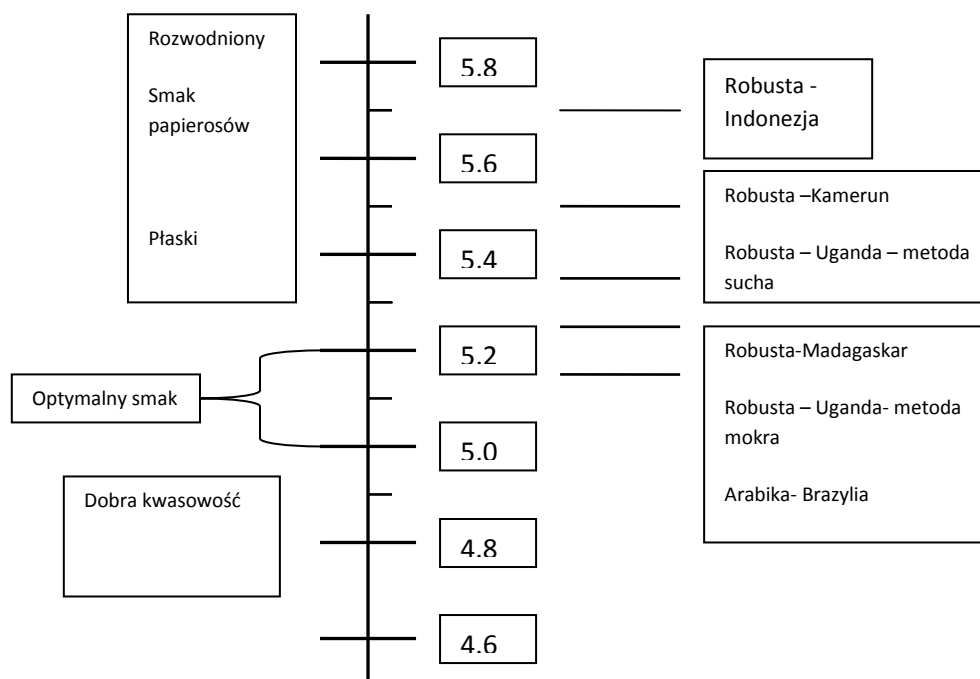
<b>Skład naparu</b>	<b>Zawartość (%)</b>
Nieznane związki	29,4
Polisacharydy	24
Kwasy chlorogenowe	14,8
Związki mineralne	14
Białka	6
Kofeina	4,8
Trygonelina	1,6
Nielotne kwasy	1,6
Lotne kwasy	1,4
Sacharoza	0,8
Tłuszcze	0,8
Lotne związki aromatyczne	0,4
Monosacharydy	0,4
Kwas nikotynowy	0,08

*Źródło: wg Eichler, 1976; Berlitz, Grosch 1999*

## **2.7. Kwasowość**

Oprócz substancji zapachowych znaczenie dla smaku kawy ma zawartość kwasów. Gdy kwasowość jest zbyt niska, kawa ma posmak mydlany, gdy jest zbyt wysoka - kawa ma smak gorzki. Poprzez wybór odpowiedniej kawy surowej, dobór parametrów palenia i mieszanek kaw palonych z różnych obszarów można otrzymać kawę o optymalnej zawartości kwasów. Znaczącą rolę odgrywa również metoda pozyskiwania ziaren. Kawa otrzymywana metodą mokrą wykazuje wyższą zawartość związków kwasowych niż kawa otrzymywana metodą suchą. Również okres przechowywania wywołuje zmiany pH. Na zawartość kwasów ma wpływ stopień upalenia. Im mocniejsze upalenie tym mniejsza kwasowość, a większa gorycz i moc naparu. Wynika to z utraty kwasów pierwotnie zawartych w kawie, np. cytrynowego i jabłkowego. Kwasy chlorogenowe ulegają zdecydowanemu rozkładowi, nawet do 70 %, przy mocnym paleniu. W czasie palenia kawy zachodzą zmiany w wartościach pH,

spowodowane równoczesnym tworzeniem i rozkładem kwasów [Eichler, 1976]. Poniższy wykres przedstawia zawartość pH w zależności od gatunku kawy.



**Wykres I-14. Zawartość pH w zależności od gatunku kawy**

*Źródło: wg Eichler, 1976*

## 2.8. Pakowanie kawy palonej

### 2.8.1. Funkcje opakowania

Opakowanie do kawy powinno spełniać następujące funkcje [Illy, Viani, 1995; Czapski, Michniewicz, 1997; Matyjaszczyk, 1997; Matyjaszczyk, 2001]:

- być barierą dla wody i wilgoci,
- być barierą dla tlenu atmosferycznego,
- utrzymywać aromat kawy, a pozostawiać obce zapachy na zewnątrz,
- odporne na działanie światła i tłuszczu,
- pozwolić na to, aby dwutlenek węgla uwalniał się podczas odgazowania,
- być obojętne chemicznie,
- długotrwałe,
- tanie,
- praktyczne,
- przyjazne dla środowiska i konsumenta,

- odpowiednie do produktów żywnościowych.

Wszystkie wymienione funkcje opakowania mają na celu zabezpieczenie kawy przed zepsuciem. Materiały wykorzystywane do produkcji opakowań do kawy zestawione zostały w tabeli I-17, również ich wady i zalety.

**Tabela I-17. Wady i zalety materiałów wykorzystywanych do produkcji opakowań**

MATERIAŁ	ZALETY	WADY
Błacha ocynkowana	- całkowita bariera - odporna na wysokie ciśnienie - duża wytrzymałość - możliwy recykling	- wysoka cena - sztywność materiału uniemożliwiająca optymalne wykorzystanie przestrzeni na półce
Błacha aluminiowa	- całkowita bariera - odporność na wysokie ciśnienie - możliwy recykling	- wysoka cena - sztywność materiału uniemożliwia optymalne wykorzystanie przestrzeni na półce
Szkło	- całkowita bariera - odporność na wysokie ciśnienie - możliwy recykling	- kruche - wysoka cena - ciężkie - przenikliwe dla promieniowania słonecznego - sztywność materiału uniemożliwia optymalne wykorzystanie przestrzeni na półce
Elastyczny wielowarstwowy laminat (polimer/ aluminium)	- niska cena - prosta technologia produkcji - duża elastyczność i optymalne wykorzystanie przestrzeni	- niska wytrzymałość - odporne na tylko na podciśnienie - nieszczelność zamknięcia
Wielowarstwowe łączenie	- niska cena	- niska wytrzymałość

karton – aluminium	- całkowita bariera	- skomplikowana technologia produkcji - nieodporne na wysokie ciśnienie
Elastyczny laminat wielowarstwowy	- niska cena - prosta technologia produkcji	- niecałkowita barierowość - niska wytrzymałość

*Źródło: Illy, Viani, 2005*

## 2.8.2. Techniki pakowania

Można wyróżnić kilka technik pakowania kawy palonej:

- pakowanie w atmosferze powietrza – ta technika polega na wypełnieniu i szczelnym zamknięciu opakowania. Opakowanie stanowi barierę przed wilgocią, obcymi zapachami i światłem. Obecność powietrza w opakowaniu powoduje wysoki poziom tlenu, a co za tym idzie skrócenie okresu przydatności do spożycia. Kawa, która jest pakowana tą techniką powinna być odgazowana, dzięki temu można zapobiec pęcznieniu i wybuchowi hermetycznego opakowania. W przypadku, gdy kawa nie jest odgazowana, można zastosować w opakowaniu jednokierunkowy wentyl bezpieczeństwa, co pozwala na usuwanie CO<sub>2</sub> bez wpuszczania powietrza. Ten sposób wykorzystywany jest w przypadku ziaren kawy chłodzonych powietrzem, które zawierają duże ilości gazu. Wadą tej techniki jest to, iż wraz z ulatnianiem się CO<sub>2</sub>, ulatnia się aromat, co powoduje stępienie smaku kawy [Matyszczyk, 2001; De Monte i wsp. 2005; Illy, Viani, 2005; Strathmann i wsp. 2005];
- pakowanie próżniowe – celem tej techniki jest usunięcie powietrza pod zmniejszonym ciśnieniem. Wcześniej w tej metodzie wykorzystywano trzyczęściowe puszki z blachy ocynkowanej. Obecnie stosowane są opakowania z elastycznych laminatów w formie prostopadłościennych lub płaskich torebek, które zapewniają wysoką barierowość, np. laminat PET/Al/PE. Opakowania z tego laminatu stosuje się do kawy o krótszym okresie przechowywania. Ze świeżo palonej kawy uwalniają się duże ilości



gazów, nawet 5-12 dm<sup>3</sup>/ kg z czego większość to CO<sub>2</sub>. W czasie mielenia zawartość CO<sub>2</sub> ulega redukcji o połowę. Gdy kawa jest niedostatecznie odgazowana, torebka z kawą najpierw staje się miękka, a następnie pęcznieje. W celu wyeliminowania odgazowania stosuje się dwie metody [Fik, 1995; Matyjaszczyk, 2001; De Monte i wsp. 2005; Illy, Viani, 2005; Strathmann i wsp. 2005]:

- założenie jednokierunkowego wentyla bezpieczeństwa w opakowaniu,
- umieszczenie wewnątrz opakowania małego pojemniczka zawierającego sorbent CO<sub>2</sub>;
- pakowanie w atmosferze gazu obojętnego (w modyfikowanej atmosferze – MAP – Modified Atmosphere Packaging). W tej technice powietrze wewnątrz opakowania zastępowane jest gazem obojętnym przy pomocy metody próżniowej lub przepływu gazu obojętnego we wnętrzu opakowania. Pierwsza z metod polega na wytworzeniu próżni w opakowaniu, a następnie zaaplikowanie takiej ilości gazu obojętnego, która wystarczyłaby do zrównoważenia ciśnienia wewnętrznego i zewnętrznego. Druga metoda wymaga umieszczenia na dnie opakowania niewielkiej ilości skroplonego gazu obojętnego, który wyparowując wypycha powietrze. Wykorzystuje się do tego celu ciekły azot lub dwutlenek węgla. Użycie gazu obojętnego w pakowaniu kawy trzykrotnie wydłuża okres przydatności do spożycia. W momencie zamykania opakowania ciśnienie w opakowaniu równoważy ciśnienie atmosferyczne, dlatego też kawa pakowana tą techniką powinna być odgazowana, bądź też należy umieścić w opakowaniu jednokierunkowy wentyl, podobnie jak w przypadku pakowania w atmosferze powietrza [Fik, 1995; Matyjaszczyk, 1998]:

Przykładem tej techniki jest system Controx® firmy Probat. Kawa pakowana jest w atmosferze gazów, uwalnianych w czasie mielenia i odgazowywania: CO<sub>2</sub> i dużej ilości związków lotnych, które nadają kawie charakterystyczny aromat. Zawartość tlenu w takim opakowaniu wynosi poniżej 1%;

- pakowanie pod zwiększonym ciśnieniem – jest techniką bardzo podobną do pakowania w atmosferze gazu obojętnego. W tej technice stosuje się opakowania z materiałów sztywnych, tj. blachy lub aluminium, a także

umieszcza się wentyle bezpieczeństwa, które otwierają się gdy ciśnienie wzrośnie do 0,5 atmosfery. Powolna desorpcja gazów powoduje wzrost ciśnienia w opakowaniu, a różnica ciśnień między opakowaniem a strukturą ziarna powoduje zmniejszoną szybkość odgazowania obniża migrację olejku, pozostawiając większą jego część w ziarnach [Matyjszczyk, 2001; De Monte i wsp. 2005; Illy, Viani, 2005; Strathmann i wsp. 2005].

## **2.9. Przechowywanie kawy**

Określenie okresu przechowywania żywności stanowi interesujące wyzwanie dla badaczy. W czasie ostatnich lat oszacowanie okresu przechowywania żywności jest tematem ciągłych i obszernych badań. Biorąc pod uwagę właściwości fizyczne i chemiczne produktu jakim jest kawa i jej pochodne, trudno jest ustalić dokładnie okres przechowywania. Zależy on od wielu czynników, m.in. od sposobu pakowania [Wintgens, 2004; Ross i wsp., 2006; Perez-Martinez i wsp., 2008; Selmar i wsp., 2008, Nicoli i wsp. 2009].

Okres przechowywania kawy palonej pakowanej w atmosferze powietrza w metalowe puszki czy w materiał elastyczny laminowany jest bardzo krótki, około 1 miesiąca. Może on zostać przedłużony do 3 miesięcy przy zastosowaniu wentyli jednokierunkowych, dzięki którym uwalnia się CO<sub>2</sub> bez wpuszczania do opakowania powietrza. Pakowanie próżniowe czy w atmosferze modyfikowanej powoduje wydłużenie okresu przechowywania kawy palonej do 6 miesięcy. Używając gazu obojętnego N<sub>2</sub> do pakowania okres przydatności do spożycia może wynosić około 8 miesięcy. Jednak patrząc na etykiety umieszczone na opakowaniach ziarnistej kawy palonej pakowanej próżniowo w foliach laminowanych można zauważyć, iż okres przechowywania wynosi kilka lat, co zdecydowanie przeczy danym zawartym w literaturze [Nicoli i wsp. 2009].

Istnieje możliwość połączenia kilku sposobów pakowania, a mianowicie pakowania próżniowego i w atmosferze modyfikowanej, co znacznie może wydłużyć okres przechowywania. System ten nazywany jest pakowaniem aktywnym, jednak jest jeszcze zbyt mało rozpowszechniony. Kolejnym sposobem na przedłużenie okresu przechowywania jest zwiększenie ciśnienia w opakowaniu, co wydłuża czas przydatności do spożycia do 18 miesięcy [Nicoli i wsp. 2009].

Jeśli chodzi o kawę instant, to odpowiednie przechowywanie jej w szklanym słoiku, czy pojemniku z blachy ocynkowanej, pozwala na przechowywanie jej nawet do 36 miesięcy. Jeszcze mniej danych można znaleźć na temat przechowywania koncentratów i napojów

kawowych. Badania produktów przeprowadzone w sklepach pokazują, że okres przechowywania napojów jest zróżnicowany i zależy od ich składu. Większość przebadanych napojów miała zadeklarowany przez producenta okres do spożycia około 6 miesięcy [Nicoli i wsp. 2009].

Z danych literaturowych z lat 70 wynika, iż kawę surową można przechowywać od 1 do 3 lat, natomiast kawa ziarnista w opakowaniu przeznaczonym do handlu zachowuje swoją świeżość od 8 do 10 tygodni. Zmielona kawa mielona traci swoją świeżość już w kilka dni po otwarciu. Co do kawy instant to okres przechowywania podawany we wspomnianych danych wynosi od 1 do 2 lat [Eichler,1976].

### 3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### 3.1. Przedmiot badań

Jak już wspomniano badania zostały podzielone na trzy etapy. Pierwsze dwa etapy obejmowały badania wstępne, przeprowadzone w celu sprawdzenia możliwości zastosowania analizy związków lotnych do klasyfikacji kawy. Pierwszy etap dotyczył zastosowania analizy HS-GC z obróbką danych metodą PCA i analizą dyskryminacyjną do sklasyfikowania różnych kaw poddanych procesowi przyspieszonego starzenia. W drugim etapie badano kawy różnego gatunku – Arabikę i Robustę, pochodzącą z różnych części świata, o różnym stopniu upalenia. Trzeci etap obejmował badania właściwe określone w tytule i w jej celu: analizę HS-GC-PCA i badanie związków lotnych za pomocą nosa elektronicznego. Oprócz tego w drugim i trzecim etapie badano zmiany zachodzące w kawie stosując standardowe metody fizykochemiczne. W każdym z etapów wykorzystane zostały kawy różniące się gatunkiem, pochodzeniem, upaleniem.

Do pierwszego etapu użyto kaw mielonych:

- Astra niskodrażniająca,
- Jacobs Kronung,
- Astra Marago.

Wszystkie kawy zostały zakupione w sklepach, nie pochodziły z tej samej partii produkcyjnej.



W kolejnym etapie materiał badawczy stanowiły kawy ziarniste dwóch gatunków: Arabika i Robusta. Kawy zostały podzielone na dwie grupy, co pozwoliło sklasyfikować je pod względem gatunku, kraju pochodzenia i stopnia upalenia.

Do pierwszej grupy zakwalifikowano kawy różnych gatunków: Arabika i Robusta pochodzące z Kolumbii i Wietnamu – w trzech stopniach upalenia: jasnym, średnim, mocnym. W drugiej grupie znalazły się kawy o średnim stopniu palenia, zarówno Arabika

i Robusta, ale pochodzące z różnych krajów, a mianowicie: Kostaryki, Brazylii, Chin, Gwatemali, Kolumbii, Etiopii, Gwinei, Wietnamu i Wybrzeża Kości Słoniowej.

Wszystkie próbki kawy ziarnistej zapakowane były w szczelnie zamknięte woreczki foliowe. Zostały przekazane do badań przez Poznańską Palarnię Kawy.



W trzecim etapie badań analizie poddano 4 różne kawy mielone (Astra Cafe, Marago, Jacobs Kronung, Jacobs Balance). Każda z nich pochodziła z jednej partii produkcyjnej. Astrę Cafe i Marago otrzymano z Poznańskiej Palarni Kawy, pozostałe zakupiono w sieci Makro Cash and Carry. Termin przydatności kaw Jacobs wykraczał poza zakres czasowy badań. Analizę kaw przeprowadzono sześciokrotnie w czasie 1 roku. Kawę przechowywano w oryginalnych opakowaniach, otwieranych bezpośrednio przed badaniami.



### 3.2. Odczynniki, przyrządy i aparatura

Badania zostały wykonane przy użyciu następujących przyrządów, aparatów, odczynników i sprzętu laboratoryjnego:

- chromatograf gazowy – Varian 3800 z automatycznym systemem dozowania prób - autosampler Tekmar 7000, USA;

- nos elektroniczny firmy Perkin Elmer, zaopatrzony w układ dozowania prób, tzw. autosampler TurboMatrix HS-40. Wykorzystywany detektor to spektrometr masowy (MS-Mass Spectrometer) TurboMass firmy Perkin Elmer,
- pehametr firmy Metler Toledo, Anglia;
- system oczyszczania wody, Mili-Q RG;
- 0,1 n roztwór NaOH;
- roztwory buforowe do kalibracji pH-metru o pH 4 i 7;
- tlenek magnezu (MgO);
- standardowe szkło laboratoryjne używane w badaniach laboratoryjnych;
- młynek do kawy żarowy, firmy Bosch:

### **3.3. Analiza fizykochemiczna kaw**

W celu pełniejszego scharakteryzowania kawy w drugim i trzecim etapie badań przeprowadzono oznaczenia standardowych wyróżników fizykochemicznych. Zastosowano metody opisane w Polskich Normach, a także stosowane w Poznańskiej Palarni Kawy Astra.

Oznaczono:

- wilgotność;
- kwasowość;
- zawartość wyciągu wodnego (ekstraktywność);
- pH;
- zawartość popiołu ogólnego;
- zawartość popiołu nierozpuszczalnego w 10 % roztworze HCl;
- zawartość kofeiny.

Średnia arytmetyczna wyników trzech oznaczeń została przyjęta za ostateczny wynik. Badania prowadzone były równolegle z wykorzystaniem tej samej próby badawczej, nie różniące się więcej niż 0,01.

#### **3.3.1. Przygotowanie próbek kaw do badań fizykochemicznych**

W drugim etapie kawę przeznaczoną do badań mielono na bieżąco w młynku elektrycznym. Rozdrobnienie próbek było jednakowe. Do trzeciego etapu pobierano próbki z opakowania handlowego, otwieranego bezpośrednio przed badaniami.

### **3.3.1.1. Oznaczenie wilgotności**

#### ***Zasada metody***

Oznaczenie polegało na suszeniu badanej próbki w temp. 103-105<sup>0</sup>C przez 2 godziny pod ciśnieniem atmosferycznym i obliczeniu procentowego ubytku masy, który odpowiadał zawartości wody. Oznaczenie przeprowadzono zgodnie z PN ISO 11294:2002

#### ***Wykonanie oznaczenia***

Do wysuszonych i zważonych naczynek wagowych odważano około 5 g kawy z dokładnością do 0,1 mg. Naczynka z kawą wstawiono do suszarki nagrzaną do temp. 103<sup>0</sup>C, zdjęto pokrywkę i suszono przez 2 godziny. Po tym czasie naczynka przykryto i przeniesiono do eksykatora. Po ostudzeniu do temp. pokojowej, naczynka przykryte nakrywkami zważono z dokładnością do 0,1 mg.

#### ***Obliczanie wyniku***

Wilgotność kawy w X% obliczono wg wzoru.

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100$$

w którym:

m<sub>0</sub>- masa naczynka, w gramach

m<sub>1</sub>- masa naczynka z produktem przed wysuszeniem, w gramach

m<sub>2</sub> - masa naczynka z produktem po wysuszeniu, w gramach

### **3.3.1.2. Oznaczenie kwasowości**

#### ***Zasada metody***

Zasada oznaczenia polega na zobojętnianiu kwasów w badanej próbce kawy poprzez miareczkowanie 0,1 n roztworem wodorotlenku sodu w obecności elektrody pH-metrycznej. Oznaczenie przeprowadzono zgodnie z metodą stosowaną w Poznańskiej Palarni Kawy Astra.

#### ***Wykonanie oznaczenia***

Do zlewek odważano 2 g kawy z dokładnością do 0,001 g zalewano 200 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i ogrzewano przez 30 minut na płycie grzewczej w temp. 60 <sup>0</sup>C. Tak przygotowane napary sączono na gorąco przez sączki z bibuły i pozostawiono do

ochłodzenia. Następnie próby miareczkowano 0,1 n NaOH w obecności elektrody pH-metrycznej do pH=7, stale mieszając zawartość.

#### **Obliczanie wyniku**

Kwasowość X, w <sup>0</sup>SH jako ilość NaOH potrzebną do zobojętnienia kwasów zawartych w 100 g kawy obliczono wg wzoru:

$$X = \frac{5 \cdot V \cdot 100}{100 - w},$$

w którym:

V – ilość NaOH zużytego do miareczkowania, w cm<sup>3</sup>

w- zawartość wody w kawie (wilgotność), w %

### **3.3.1.3. Oznaczenie ekstraktywności**

#### **Zasada metody**

Zasada oznaczenia polega na wysuszeniu do stałej masy próby z otrzymanego ekstraktu kawy. Oznaczenie przeprowadzono wg normy własnej stosowanej w Poznańskiej Palarni Kawy Astra.

#### **Wykonanie oznaczenia**

Do kolb stożkowych o pojemności 250 ml odważono 5 g kawy, następnie zalano 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i całość ważono na wadze analitycznej z dokładnością 0,1 g. Kolby ogrzewano na płycie grzewczej do wrzenia i utrzymywano w tym stanie przez 5 minut, unikając pienienia roztworu. Następnie kolby pozostawiono do ochłodzenia, uzupełniając wodą do pierwotnego ciężaru, mieszano i sączono przez karbowane sączki. 20 ml tak otrzymanego wyciągu przenoszono pipetą do zważonych i wytarowanych naczynek wagowych, zawierających około 10 g piasku i krótkie bagietki. Naczynka suszono przez 4 godziny w temp. 105 °C, po czym przenoszono do eksykatora do ochłodzenia i ważono.

#### **Obliczanie wyniku**

Ekstraktywność kawy X, w % obliczono wg wzoru:

$$X = (a-b) \times 100,$$

w którym:



a - waga naczynka po suszeniu, w gramach

b - waga naczynka przed suszeniem, w gramach

#### **3.3.1.4. Oznaczenie pH**

##### ***Zasada metody***

Zasada oznaczania polega na pomiarze stężenia jonów wodorowych w naparze kawy przy pomocy pH-metru. Oznaczenie przeprowadzono wg normy własnej stosowanej w Poznańskiej Palarni Kawy Astra.

##### ***Wykonanie oznaczenia***

Do zlewek o pojemności 250 ml odważono 5 g kawy, zalewano 100 cm<sup>3</sup> gorącej wody destylowanej i pozostawiono do ochłodzenia. Następnie napary sączono przez sączki z bibuły do zlewek o pojemności 50 ml. Pomiarów dokonywano wykalibrowanym pH-metrem, przy temperaturze 23<sup>0</sup>C. Zmierzono również pH roztworów sporządzonych do oznaczania wyciągu wodnego.

#### **3.3.1.5. Oznaczenie popiołu ogólnego**

##### ***Zasada metody***

Zasada oznaczenia polega na całkowitym spaleniu badanej próbki w piecu muflowym w temp. 550<sup>0</sup> C i zważeniu pozostałości. Oznaczenie przeprowadzono zgodnie z normą BN-88/8136-03.

##### ***Wykonanie oznaczenia***

Do wyprażonych i zważonych tygli porcelanowych odważono 2 g kawy. Zawartość tygli ostrożnie zwęglano na palniku gazowym i spopielało w piecu muflowym w temp. 550<sup>0</sup>C przez 2 h, aż do uzyskania jasnoszarego popiołu. Po wyjęciu z pieca tygle pozostawiono do ochłodzenia w ekсыkatorze i zważono z dokładnością do 0,0001 g.

##### ***Obliczanie wyniku***

Zawartość popiołu w % X obliczono wg wzoru:

$$X = \frac{(m_2 - m) \times 10000}{(m_1 - m) \times (100 - w)}$$

w którym:

m-masa tygla, w gramach

m<sub>1</sub>- masa tygla z produktem, w gramach

m<sub>2</sub>- masa tygla z popiołem, w gramach

w – wilgotność próbki w %.

### **3.3.1.6. Oznaczenie popiołu nierozpuszczalnego w 10 % HCl**

#### ***Zasada metody***

Zasada oznaczenia polega na rozpuszczeniu soli mineralnych zawartych w popiele ogólnym za pomocą HCl i ilościowym oddzieleniu związków nierozpuszczalnych. Oznaczenie przeprowadzono zgodnie z normą BN-88/8136-03.

#### ***Wykonanie oznaczenia***

Do tygla z popiołem ogólnym dodawano około 5 cm<sup>3</sup> 10 % roztworu HCl i ogrzewano na łaźni wodnej przez 30 min. Po ostudzeniu zawartość tygla sączono przez sączki ilościowe do spalań, a pozostały osad dobrze przemywano gorącą wodą destylowaną. Następnie sączki z osadem suszono w suszarce elektrycznej, zwęglano na palniku gazowym i spopielano w piecu muflowym przez okres 2 h w temp. 550<sup>0</sup>C w tych samych tyglach. Po wyjęciu z pieca tygle pozostawiono do ochłodzenia w eksykatorze i zważono z dokładnością do 0,0001 g.

#### ***Obliczanie wyniku***

Zawartość popiołu w % X obliczono wg wzoru:

$$X = \frac{(m_2 - m) \times 10000}{(m_1 - m) \times (100 - w)}$$

w którym:

m-masa tygla, w gramach

m<sub>1</sub>-masa tygla z produktem, w gramach

m<sub>2</sub> – masa tygla z popiołem nierozpuszczalnym w 10 % HCl, w gramach

w- wilgotność próbki w %

### **3.3.2. Oznaczenie kofeiny w ekstrakcie kawowym**

#### ***Zasada metody***

Oznaczenie polegało na ekstrakcji kofeiny z próbki kawy mielonej wodą w temperaturze 90°C i w obecności tlenku magnezu. Ekstrakcja została wykonana według normy PN-ISO 10095:1997, stosowanej do oznaczania zawartości kofeiny przy wykorzystaniu wysokosprawnej chromatografii cieczerwowej. Właściwe oznaczenia przeprowadzono na chromatografie gazowym, poprzez kilkukrotne nstrzykiwanie 1 µl roztworu pobranego z każdej próbki.

#### ***Wykonanie oznaczenia***

Do kolb stożkowych ze szlifem, o pojemności 250 ml odważono 1g kawy, z dokładnością do 0,0001 g. Dodawano 4 g ± 0,5 g tlenku magnezu i 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Kolby z zawartością zamykano korkiem i ważono z dokładnością do 0,1 g. Następnie umieszczono w łaźni wodnej i ogrzewano w temperaturze 90<sup>0</sup> C przez 20 minut, stale mieszając. Po wystudzeniu kolby ważono ponownie, a jeśli masy różniły się, ekstrakcje powtarzano. Otrzymane roztwory pozostawiono do odstania osadu i przesączano przez sączi z bibuły. Ostateczne roztwory do badań sporządzano pobierając strzykawką kilka ml przesączu do małych fiolek z ciemnego szkła, oczyszczając dodatkowo przez filtr, nakładany na strzykawkę.

Następnie z każdej próbki pobierano mikrostrzykawką 1µl roztworu i wprowadzano do chromatografu gazowego Varian 3800. Czynność powtarzana była kilkukrotnie.

#### ***Warunki analizy***

- Kolumna kapilarna – Chrompack Capillary Column CP – Sil 8 CB LOW BLEED/MS długości 60 m, średnicy 0,25 mm, grubość filmu 1 µm #CP 5878,
- Temperatura kolumny 150<sup>0</sup> C,
- Przepływ przez kolumnę 2,3 ml/ min.,
- Przepływ całkowity 31,6 ml/ min.
- Detektor płomieniowo-jonizacyjny FID, temperatura 290<sup>0</sup>C,
- Czas analizy 26 min 25 sek.

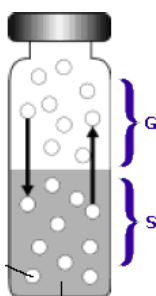
### 3.3.3. Analiza związków lotnych kawy metodą chromatografii gazowej z wykorzystaniem techniki headspace

Analizę ilościową związków lotnych kawy przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego VARIAN 3800 (rysunek II-18) wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) z zastosowaniem techniki *headspace*, innymi słowy zastosowano analizę fazy nadpowierzchniowej HS-GC.



Rysunek II-18 Chromatograf gazowy

Polega ona na analizie gazu (pary), który pozostaje w równowadze termodynamicznej z roztworem lub ciałem stałym w układzie zamkniętym (w szczelnie zamkniętej fiołce rysunek II- 19)



Rysunek II-19 Osiąganie stanu równowagi pomiędzy fazą gazową (G) a fazą ciekłą lub stałą (S) w szczelnie zamkniętej fiołce

### 3.3.3.1. Przygotowanie próbek kaw do analizy HS-GC

Do fiołki o pojemności 22 cm<sup>3</sup> odważano po 1 g kawy uprzednio zmielonej (w przypadku kaw ziarnistych) i po 2 g kawy bezpośrednio z opakowania (kawy mielone). Fiołkę zamknięto kapslem z silikonową membraną.

### 3.3.3.2. Analiza związków lotnych kaw metodą HS-GC

Warunki analizy chromatograficznej ustalono doświadczalnie

*Kolumna kapilarna- Chromopack Capillary Column CP- FFAP CB o :*

- długości 25 m,
- średnicy 0,53 mm,
- grubości filmu 1 μm.

*Programowanie temperatury kolumny było następujące:*

- temperatura początkowa kolumny 40<sup>0</sup>C utrzymywana przez 6 min,
- wzrost 5<sup>0</sup>C/ min do temperatury 75<sup>0</sup>C,
- wzrost 10<sup>0</sup>C/ min. do temperatury 220<sup>0</sup>C utrzymywana przez 2 min.
- całkowity czas analizy 29,5 min,
- ciśnienie helu 10 psi,
- przepływ helu 40 ml/min.

*Parametry detektora:*

- płomieniowo-jonizacyjny (FID),
- temperatura 240<sup>0</sup>C,
- przepływ powietrza 400 ml/ min.
- przepływ wodoru 40 ml/ min.

*Parametry autosamplera headspace Tekmar 7000:*

- ciśnienie gazu nośnego 10 psi,
- ciśnienie statyczne próby 4 psi,
- nadciśnienie w fiołce 6 psi,
- czas termostatowania próby – 10 min. w 90<sup>0</sup>C (5 min. wytrząsanie)
- czas nastroju 0,5 min.,
- czas doładowania ciśnienia 0,5 min.,
- czas równoważenia ciśnienia 0,1 min.,
- czas napełniania pętli dozującej 0,4 min.,
- temperatura pętli 120<sup>0</sup>C,
- czas równoważenia pętli 0,1 min.

- czas dozowania próby 0,5 min.,
- temperatura linii transferowej 150<sup>0</sup>C.

### ***Zasada metody***

Fiolka z próbą kawy została umieszczona w podajniku przystawki HS, próbki były pobierane automatycznie do termostatowania. Po czasie termostatowania septa fiolki zostaje automatycznie przebita igłą, po czym gazowa zawartość fiolki wypływa do atmosfery, wypełniając po drodze pętlę zaworu dozującego. W kolumnie chromatograficznej następuje rozdzielanie składników i detekcja. Następnie fiolka wraca do karuzeli. W tym czasie wszystkie przewody gazowe i igła płukane są strumieniem gazu nośnego.

### **3.3.3.3. Rejestracja i analiza wyników**

Oprogramowanie Star Chromatography Workstation, Wersja 5.0, Varian steruje pracą chromatografu, rejestruje próby w postaci chromatogramów i analizuje uzyskane wyniki.

### **3.3.4. Analiza profilu związków lotnych kaw z wykorzystaniem nosa elektronicznego**

Analizę profilu związków lotnych przeprowadzono przy użyciu nosa elektronicznego z automatycznym podajnikiem prób TurboMatrix HS-40 (rys. II-20). Jako detektor zastosowano spektrometr masowy - TurboMass. Aparat został wykonany przez firmę Perkin Elmer przy współpracy z firmą HKR Sensorsystem.



**Rysunek II-20. Elektroniczny nos**

### 3.3.4.1. Przygotowanie próbek

Do szklanych fiolek (rys II-21) o pojemności 22 cm<sup>3</sup> odważono po 3 g zmielonej kawy, a następnie fioletkę zamknięto kapslem z silikonową membraną.



**Rysunek II-21. Szklana fioletka**

### 3.3.4.2. Metodyka analizy

Warunki analizy chromatograficznej ustalono doświadczalnie

- temperatura termostatowania próby 50<sup>0</sup>C
- czas termostatowania – 60 min
- temperatura igły pobierającej gaz z fioletki, 100<sup>0</sup>C
- temperatura linii transportującej gaz do detektora, 60<sup>0</sup>C
- czas napływu gazu nośnego - 1 min
- czas oczyszczania układu – 20 min
- zerowanie sygnału – 10 min
- narastanie sygnału – 70 sek
- pomiar właściwy – 20 sek

Analiza rozpoczyna się od termostatowania próbek, gdzie w określonych powyższej warunkach, w sposób ciągły jest kontrolowana. Po zakończeniu fazy termostatowania badane próbki docierają linią przesyłową do detektora (spektrometr masowy). Zakres masy ładunku zawiera się przedziale 50 do 250, dlatego też w tym przedziale rejestrowane było widmo masowe analizowanego gazu. Mierzona jest wartość intensywności sygnału w funkcji stosunku masy do ładunków jonów związków, które wchodzi w skład aromatu kawy. Rozkład masowy jest specyficzny dla każdej mieszaniny związków lotnych. Dzięki niemu tworzy się obraz uzyskanych sygnałów w postaci „odcisku palca” dla analizowanych prób.

Obraz sygnałów jest graficzną prezentacją wyników, które uzyskano na 6 wybranych sensorach, określonych stosunkiem ich masy do ładunku.

### **3.3.4.3. Rejestracja i analiza wyników.**

Przy zastosowaniu oprogramowania TM SOFT w wersji 1.3.3. firmy HRK Sensorsysteme, a także programu TurboMass w wersji 4.1.1. firmy Perkin wykonano rejestrację prób i analizę uzyskanych wyników.

### **3.3.5. Zastosowanie analizy dyskryminacyjnej do charakterystyki kawy**

Analiza funkcji dyskryminacyjnej służy do klasyfikacji przypadków w różnych grupach, z większą niż przypadkowa trafność. Stosowana jest do rozstrzygnięcia, które zmienne wyróżniają dwie lub więcej naturalnie wyłaniające się grupy. Reguły postępowania mają na celu przyporządkowanie wielowymiarowych obiektów do jednej z wielu populacji o znanych parametrach, ale przy możliwie minimalnych błędach klasyfikacji [Meilgaard i wsp. 1991; McEwan, 1993].

Powyższa analiza składa się z dwóch etapów:

- uczenia – reguły klasyfikacji znajdowane są w oparciu o zbiór uczący;
- klasyfikacji – dokonanie klasyfikacji zasadniczego zbioru obiektów, których przynależność jest nieznana, w oparciu o charakterystyki klas.

Wartości analizy wyliczane są dla każdej zmiennej włączonej do modelu, a są to:

- lambda Wilksa – standardowa statystyka, którą stosuje się do wyznaczania istotności statystycznej mocy dyskryminacyjnej całkowitego modelu. Zakres wartości zawiera się w przedziale od 1,0 do 0,0, gdzie 1,0 to żadna moc dyskryminacyjna, a 0,0 doskonała moc;
- cząstkowa lambda Wilksa – to lambda Wilksa, ale dla swobodnego wkładu danej zmiennej do dyskryminacji grupy. Zakładając, że lambda 0,0 oznacza doskonałą moc dyskryminacyjną, to im mniejsza wartość cząstkowej lambda, tym większa swoista moc dyskryminacyjna danej zmiennej;
- F usunięcia – wskazuje na istotność statystyczną w dyskryminowaniu grup, pozwala stwierdzić jaki jest indywidualny wkład zmiennej w przewidywaniu przynależności do grup. Im mniejsza wartość tej statystyki, tym mniejsza istotność danej zmiennej;



- poziom  $p$  – związany jest bezpośrednio z odpowiednią wartością  $F$  usunięcia, tzn. im mniejsza wartość „ $F$  usunięcia” tym większy poziom  $p$  i mniejsza istotność danej zmiennej;
- tolerancja - to miara redundancji danej zmiennej. Analiza dyskryminacji zakłada, aby zmienne wykorzystywane do dyskryminacji nie były redundantne [Panek, 2009].

### ***Analiza korelacji kanonicznej – wyznaczenie funkcji dyskryminacyjnej***

W analizie dyskryminacyjnej tworzy się kombinacja liniowa zmiennych niezależnych, dzięki którym dyskryminowane są grupy określone a priori. Kierunek w przestrzeni wyznaczany jest przez kombinację zmiennych, maksymalizując odseparowanie grup, tworząc funkcję dyskryminacyjną. Program wyznacza maksymalną liczbę funkcji, która równa jest liczbie grup minus jeden. I tak pierwsza funkcja zapewnia najbardziej ogólne rozróżnienie między grupami. Funkcje klasyfikacyjne mają następujący wzór:

$$u_i = a_{i1} \times X_1 + a_{i2} \times X_2 + \dots + a_{ip} \times X_p = a_i^t \times X$$

$i = 1, 2, \dots, t \quad t = \min(p, r - 1)$ ,

$u_i$  –  $i$  – ta funkcja dyskryminacyjna,

$a_i$  – wektor współczynników  $i$  – tej funkcji dyskryminacyjnej,

$X$  – wektor zmiennych pierwotnych,

$r$  – liczba grup obiektów.

**Współczynniki standaryzowane funkcji dyskryminacyjnej** – ich zadaniem jest określenie indywidualnego wkładu każdej zmiennej do funkcji dyskryminacyjnej. Im większa wartość współczynnika, tym większy udział danej zmiennej w dyskryminowaniu grupy.

**Średnie zmiennych kanonicznych** – ich analiza pozwala rozstrzygać, które grupy rozróżniane są przez dane funkcje, Istnieje zależność, że im większa różnica w wielkości średnich dla danej funkcji tym grupy są lepiej rozdzielone.

**Wykres rozrzutu wartości kanonicznych** – przedstawia on rozrzut wartości kanonicznych dla poszczególnych par funkcji. Dzięki niemu można określić wkład każdej z funkcji w różnicowanie grup. Widoczna jest na nim przynależność pojedynczych przypadków do poszczególnych grup.

**Macierz korelacji** – pierwsza kolumna wskazuje na procent przypadków poprawnie zaklasyfikowanych w każdej grupie przez funkcje klasyfikacyjne. Natomiast na jej przekątnej pokazana jest liczba przypadków prawidłowo zakwalifikowanych do danej grupy. Pozostałe komórki zawierają liczby przypadków błędnie zaklasyfikowanych, a także to gdzie zostały błędnie zaklasyfikowane.

**Kwadraty odległości Mahalanobisa i klasyfikacja** – odległość Mahalanobisa jest miarą odległości wyznaczoną pomiędzy dwoma punktami w przestrzeni, które definiowane są przez wiele zmiennych. Każda grupa może być określona przez położenie punktu reprezentującego średnie dla wszystkich zmiennych w przestrzeni wielowymiarowej, opisane przez zmienne w modelu. Punkty nazwane są centroidami. Obliczanie odległości Mahalanobisa dla każdego przypadku od każdego z centroidów grupowym jest kolejnym krokiem analizy. Przypadki klasyfikowane są do najbliższej położonych grup.

**Prawdopodobieństwo a posteriori** – jest prawdopodobieństwem z jakim przypadek należy do danej grupy. Oblicza się je na podstawie obiektów użytych do zbudowania funkcji dyskryminacyjnej.

Celem zastosowania analizy dyskryminacyjnej jest predykcja klasyfikacji przypadków. Funkcje klasyfikacyjne służą do rozstrzygnięcia do której grupy najprawdopodobniej należą przypadki. Tyle ile jest grup, tyle jest funkcji klasyfikacyjnych.

Dzięki funkcji można obliczyć wartości klasyfikacyjne dla każdego przypadku w grupie. Jest to możliwe przy użyciu następującego wzoru:

$$S_i = c_i + w_{i1} \times x_1 + w_{i2} \times x_2 + \dots + w_{im} \times x_m$$

gdzie indeksy 1, 2, ..., m określają m zmiennych,

$c_i$  jest stałą dla i-tej grupy,

$w_{ij}$  jest wagą dla j-tej zmiennej przy obliczaniu wartości klasyfikacyjnej dla i'-tej grupy,

$x_j$  jest wartością obserwowaną dla danego przypadku dla j'-tej zmiennej,

$S_i$  jest wypadkową wartością klasyfikacyjną.

Funkcje klasyfikacyjne wykorzystuje się do obliczania wartości klasyfikacyjnych dla nowych obserwacji. Po tych obliczeniach łatwo sklasyfikować dany przypadek.

**Predykcja ad hoc** – klasyfikacja przypadku w grupie przy użyciu funkcji klasyfikacyjnych wyznaczonych z uwzględnieniem danego przypadku.

**Predykcja a priori** – klasyfikacja przypadku w grupie przy użyciu funkcji klasyfikacyjnych wyznaczonych na podstawie wcześniejszych analiz innych obiektów [Panek, 2009].

### **3.3.6. Zastosowanie Analizy Głównych Składowych (PCA) do charakterystyki kawy**

Analiza Głównych Składowych – PCA (Principal Component Analysis) jest metodą statystyczną, dzięki której możliwa jest analiza wielowymiarowych zbiorów wyników [Meilgaard i wsp. 1991; McEwan, 1993; Biuletyn, 1997; Risvik i wsp. 1996; Freitas, Mosca, 1999; Hérberger, Görgényi, 1999; Mazerski, 2000; Hérberger i wsp., 2001; Ampuero, Bosset, 2003; Pardo, Sberveglieri, 2005; Serra i wsp. 2005; Silva i wsp., 2005; Geel i wsp. 2005, Lopez-Galilea, 2006; Mitrovics, Röck, 2007; Korhoňová i wsp., 2009; Panek, 2009; Shittu, Badmus, 2009]. Ma ona na celu:

- redukcję zmiennych do mniejszej liczby reprezentowanych i nieskorelowanych wymiarów-nowych zmiennych;
- wskazanie zależności zachodzących pomiędzy zmiennymi (pikami);
- klasyfikację zmiennych i przypadków.

Metoda PCA zastosowana w niniejszej pracy do analizy danych pozwala na zmniejszenie liczby zmiennych i przedstawienie ich w przestrzeni 2- lub 3-wymiarowej. Polega ona na ortogonalnym przekształceniu p-wymiarowego układu zmiennych, które opisują obserwacje wielowymiarowe na nowy układ zmiennych nieskorelowanych, tzw. *głównych składowych*. Przekształcenie to przeprowadzane jest w taki sposób, iż wariancje kolejnych zmiennych są coraz mniejsze, a całkowita wariancja wszystkich zmiennych wyjściowych jest równa sumie wariancji wszystkich głównych składowych. Innymi słowy mówiąc udział wariancji kolejnych głównych składowych w całkowitej zmienności obserwacji wielowymiarowych jest coraz mniejszy. I tak, pierwsza główna składowa ma największą wariancję, co wskazuje na to, iż składowa wyjaśnia największy procent całkowitej wariancji cech opisujących obserwacje wielowymiarowe. Mniejszy procent całkowitej wariancji opisują kolejne główne składowe [McEwan, 1993; Hérberger, Görgényi, 1999; Pardo i wsp. 2000; Mazerski, 2000; Goodner i wsp. 2001; Hérberger i wsp., 2001; Korhoňová i wsp., 2009].

Analiza Głównych Składowych podzielona jest na poszczególne etapy [McEwan, 1993; Biuletyn, 1997; Freitas, Mosca, 1999; Hérberger, Görgényi, 1999; Mazerski, 2000; Hérberger i wsp., 2001; Serra i wsp. 2005; Silva i wsp., 2005; Geel i wsp. 2005, Lopez-Galilea, 2006; Korhoňová i wsp., 2009; Shittu, Badmus, 2009]:

- Standaryzacja zmiennych – poddanie danych zawartych w macierzy procesowi standaryzacji, czyli autoskalowaniu, co pozwala na sprowadzenie wariancji wszystkich zmiennych objaśniających do wartości równej jeden.

Autoskalowanie przeprowadzono wg następującego wzoru:

$$Z_{ij} = \frac{x_{ij} - x_i}{S_i}$$

gdzie:

$Z_{ij}$  - wartość standaryzowana,

$x_{ij}$  - wartość początkowa zmiennej,

$x_i$  - wartość średnia zmiennej,

$S_i$  – odchylenie standardowe zmiennej.

- Zbudowanie macierzy korelacji – macierz utworzona z danych standaryzowanych ma na celu wskazanie istnienia pików powiązanych ze sobą silnymi zależnościami, dla których współczynniki korelacji zbliżają się do wartości jeden, co oznacza korelację doskonałą.
- Wyznaczanie wartości wektorów własnych – główne składowe (czynniki) zostały tak wyznaczone, aby ich wariancje tworzyły ciąg malejący. Pierwszy czynnik wyznaczono tak, żeby w jak największym stopniu objaśniał wariancję oryginalnych zmiennych. Trudno wyznaczyć jeden czynnik wyjaśniający całość wariancji. W związku z tym kolejne czynniki objaśniają pozostałą część wariancji. Możliwe jest wyznaczenie p- głównych składowych, ale liczba ich nie powinna przekraczać liczby wyjściowych zmiennych. Najczęściej wyznacza się kilka. Do wyboru liczby głównych składowych służy kryterium Keisera, mówiące o tym, iż wykorzystuje się tylko te główne składowe których wartość własna większa jest od jeden. Graficznym odzwierciedleniem wartości własnych jest **wykres osypiska**.

- Wyznaczanie ładunków składowych – mające na celu określenie udział poszczególnych zmiennych i czynników wybranych do analizy głównych składowych. Istnieje zależność mówiąca o tym, że im wyższe wartości współrzędnych czynników wykazują piki tym są bardziej istotne w tworzeniu modelu głównych składowych. Zależności te można przedstawić na wykresie koła jednostkowego, który pozwala określić, w jakim stopniu każda zmienna reprezentuje zbiór czynników, tzn. im dana zmienna jest dalej od środka koła, tym lepiej reprezentowana jest przez układ współrzędnych czynnikowych.

## **4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA**

### **4.1. Etap pierwszy**

#### **4.1.1. Badania o charakterze rozpoznawczym**

Badania przeprowadzone na tym etapie miały służyć sprawdzeniu czy w badanych kawach zachodzą zmiany podczas przechowywania i czy wykorzystanie wielowymiarowych analiz statystycznych pomoże w sklasyfikowaniu przedmiotu badań.

Do badań użyto trzech różnych kaw mielonych: Jacobs Krönung, Astra, Marago (18 próbek), dokonując analizy czterokrotnie w ciągu dwóch tygodni przechowywania:

- badanie pierwsze – po otwarciu paczek - S;
- badanie drugie – po upływie doby od otwarcia – J;
- badanie trzecie - po upływie tygodnia – T;
- badanie czwarte - po upływie dwóch tygodni od otwarcia paczek – D.

Dzięki przeprowadzonej analizie chromatograficznej otrzymano ponad 100 pików, ale do analizy statystycznej wytypowano 21 pików dobrze rozdzielonych i o dużej powierzchni. Dalsza analiza statystyczna odbywała się przy użyciu Programu Statistica – przeprowadzono analizę dyskryminacyjną poszczególnych pików dla każdej z kaw i grup świeżości. Ponadto przeprowadzono analizę głównych składowych PCA.

#### **4.1.2. Klasyfikacja kaw mielonych przy zastosowaniu analizy dyskryminacyjnej**

##### **4.1.2.1. Kawa Jacobs Krönung**

Tabela przedstawia zmienne, które zostały wybrane do przeprowadzenia analizy funkcji dyskryminacyjnej. Program wybrał osiem zmiennych (piki o numerach - 13, 3, 17, 4,10, 11 i 1)

**Tabela II-18. Wybór zmiennych do analizy funkcji dyskryminacji.**

Zmienna	Lambda Wilksa	Cząstkowa Lambda Wilksa	F usunięcia	Poziom p	Tolerancja
<b>13</b>	0,000004	0,168099	100,6270	$<10^{-6}$	0,164717
<b>3</b>	0,000002	0,298315	47,8272	$<10^{-6}$	0,011949
<b>17</b>	0,000002	0,313150	44,5983	$<10^{-6}$	0,167599
<b>4</b>	0,000002	0,402134	30,2303	$<10^{-6}$	0,023027
<b>7</b>	0,000002	0,434981	26,4120	$<10^{-6}$	0,021176
<b>10</b>	0,000001	0,514922	19,1549	$<10^{-6}$	0,052788
<b>11</b>	0,000001	0,562309	15,8271	$<10^{-6}$	0,374835
<b>1</b>	0,000001	0,713769	8,1540	0,000120	0,336033

Analiza wartości cząstkowej Lambda Wilksa pozwala stwierdzić, iż największą moc dyskryminacyjną posiada zmienna 13 (najmniejsza wartość cząstkowej Lambdy Wilksa 0,168099), natomiast zmienna 1 wykazuje najmniejszą moc dyskryminacyjną (największa wartość cząstkowej Lambdy Wilksa - 0,713769). Również zmienna 13 posiada największą wartość F usunięcia (100,6270), natomiast najmniejszą zmienna 1 (8,1540). Poziom p dla zmiennej 13 ma wartość poniżej  $10^{-6}$ , a dla zmiennej 1 osiąga najwyższą wartość (0,00012).

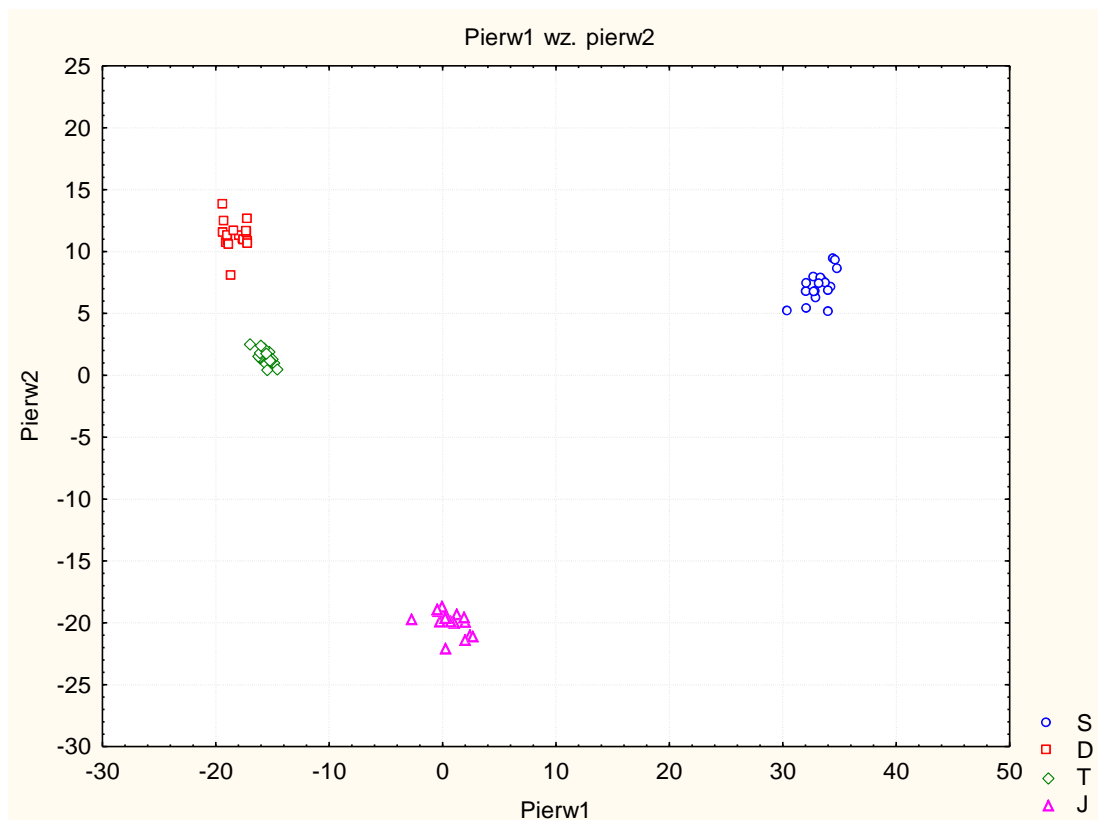
Program STATISTICA utworzył trzy istotne statystycznie funkcje dyskryminacyjne.

Ze względu na to, iż zmienne zostały poddane standaryzacji analizę przeprowadzono na współczynnikach standaryzowanych. Można stwierdzić, że największy wkład do pierwszej funkcji wnoszą zmienne 7, 3, 10, do drugiej funkcji zmienne 3, 4, 7, natomiast do trzeciej 3, 4 i 17. Zatem pierwsza funkcja odpowiada za 72 % wyjaśnionej wariancji, innymi słowy 72 % całej mocy dyskryminacyjnej wyjaśniane jest przez tę funkcję. Kolejna funkcja wyjaśnia 25 % mocy dyskryminacyjnej, trzecia funkcja odpowiada za 3 %.

Tabela II-19 zawiera średnie zmienne kanoniczne funkcji dyskryminacyjnej dla poszczególnych grup badanej kawy (świeża - S, po dniu przechowywania - J, po tygodniu przechowywania - T i dwóch tygodniach - D). Graficznym obrazem tej tabeli są wykresy przedstawiające rozrzut wartości kanonicznych.

**Tabela II-19. Średnie zmienne kanoniczne**

	Pierw1	Pierw2	Pierw3
<b>S</b>	33,3004	7,1208	-0,46581
<b>J</b>	0,5350	-19,8171	2,15570
<b>T</b>	-15,7049	1,5107	-6,71216
<b>D</b>	-18,1304	11,1856	5,02227



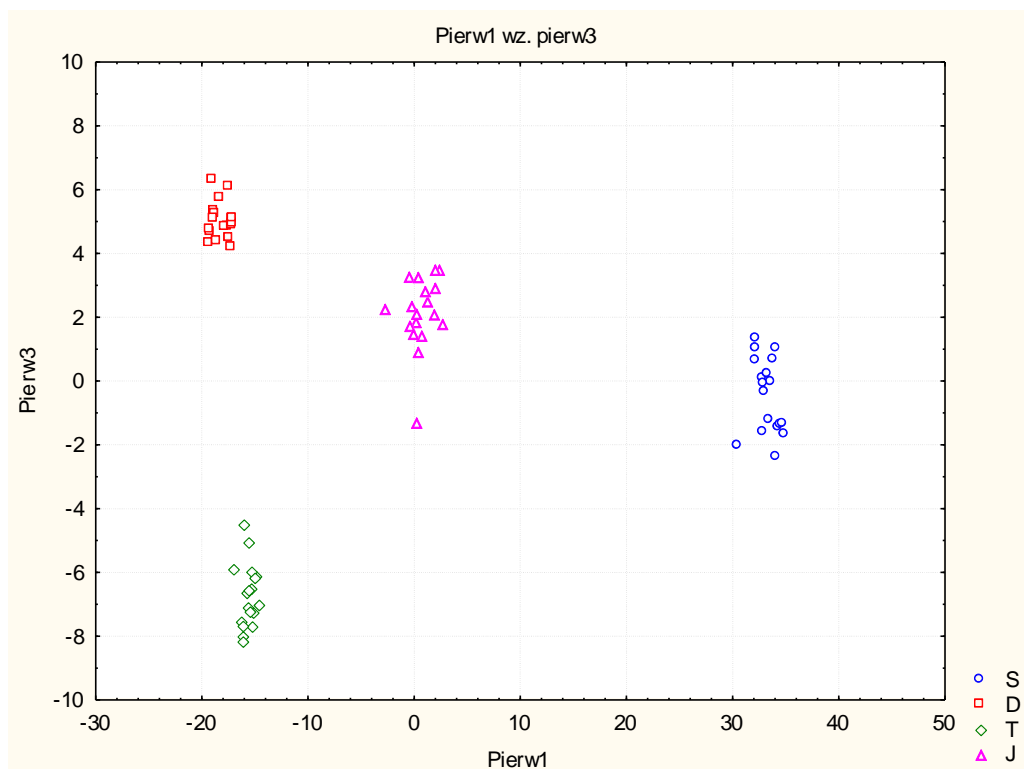
**Wykres II-15. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej 1 i 2 – kawa Jacobs Krönung**

Z wykresu wynika, iż pierwsza funkcja pozwala odróżnić kawę S, którą charakteryzuje duża dodatnia wartość średniej (33,3004) oraz kawę J (wartość średniej 0,5350) od pozostałych



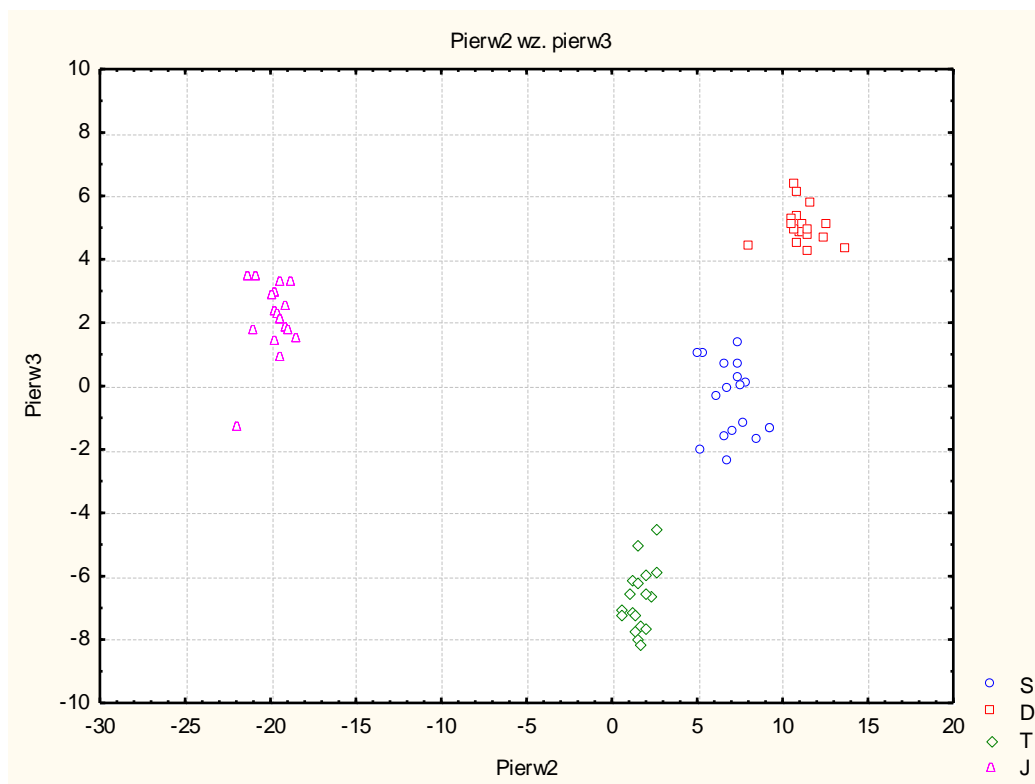
dwóch kaw T i D, o wartościach średnich – 15,7049 i -18,1304. Druga funkcja oddziela kawę J od pozostałych trzech T, S, D.

Na kolejnym wykresie II-16 można zauważyć, iż trzecia funkcja dyskryminacyjna rozdziela kawę T o ujemnej wartości średniej (-6,7121) oraz kawę S (wartość średnia -0,46581) od kaw D i J. Natomiast pierwsza funkcja dyskryminacyjna rozdzieli kawę S i J od kaw T i D.



**Wykres II-16. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej 1 i 3 - kawa Jacobs Krönung**

Rozdział drugiej i trzeciej funkcji dyskryminacyjnej (wykres II-17) można interpretować analogicznie do rozdziału zamieszczonego na wykresach II-15-II-16.



**Wykres II-17. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej 2 i 3 – kawa Jacobs Krönung**

Dowodem na prawidłowe zakwalifikowanie wszystkich przypadków (próbek kawy) do odpowiednich grup jest macierz klasyfikacji (tabela II-20), przedstawiająca 100% prawidłowo zakwalifikowanych przypadków.

**Tabela II-20. Macierz klasyfikacji**

	Procent	S	J	T	D
S	100,0000	18	0	0	0
J	100,0000	0	18	0	0
T	100,0000	0	0	18	0
D	100,0000	0	0	0	18
Razem	100,0000	18	18	18	18

Dla każdej grup kawy Jacobs podano również funkcje klasyfikacyjne, które można zastosować do klasyfikacji nowych przypadków. Poniższa tabela II-21 przedstawia funkcje klasyfikacyjne dla 8 zmiennych.

**Tabela II-21. Funkcje klasyfikacyjne**

Zmienna	S	D	T	J
4	-898,69	-167,255	-44,395	1110,34
3	1787,34	-77,719	-316,010	-1393,61
1	-209,95	-5,445	75,535	139,86
13	201,19	111,569	-161,060	-151,69
17	-81,47	-101,105	144,591	37,98
11	4,35	-29,716	28,539	-3,17
7	-1301,16	474,167	524,140	302,85
10	1113,28	-579,935	-553,980	20,63
Stała	-581,30	-240,911	-148,377	-200,21

**4.1.2.2. Kawa Astra**

Do utworzenia funkcji dyskryminacyjnej program wybrał 13 zmiennych ( pików): 6, 1, 7, 4, 2, 11, 3, 5, 12, 19, 10, 8 i 15, co przedstawia tabela II-22.

**Tabela II-22. Wybór zmiennych do analizy funkcji dyskryminacji**

Zmienne	Lambda Wilksa	Cząstkowa Lambda Wilksa	F usunięcia	Poziom p	Tolerancja
6	0,000000440	0,211809	69,46292	$<10^{-6}$	0,003999
1	0,000000399	0,233669	61,21852	$<10^{-6}$	0,071443
7	0,000000319	0,292291	45,19656	$<10^{-6}$	0,122402
4	0,000000240	0,388485	29,38326	$<10^{-6}$	0,006832
2	0,000000206	0,452383	22,59631	$<10^{-6}$	0,003980
11	0,000000205	0,454656	22,39005	$<10^{-6}$	0,040968
3	0,000000172	0,543420	15,68371	$<10^{-6}$	0,002952
5	0,000000158	0,590868	12,92526	0,000002	0,337913
12	0,000000133	0,702853	7,89175	0,000177	0,093092

<b>19</b>	0,000000114	0,814776	4,24552	0,009007	0,214426
<b>10</b>	0,000000111	0,840382	3,54546	0,020129	0,475438
<b>8</b>	0,000000106	0,878131	2,59061	0,061773	0,021399
<b>15</b>	0,000000100	0,933261	1,33488	0,272243	0,277495

Patrząc na wartości cząstkowej Lambdy Wilksa można stwierdzić, iż największą moc dyskryminacyjną posiada zmienna 6 (0,211809), niewielką moc posiadają zmienne 5, 12, 19, 10, 8, zaś najniższą moc dyskryminacyjną ma zmienna 15 (0,933261). Potwierdzają to wartości F usunięcia i poziomu p, dla zmiennej 6 (F usunięcia 69,46292, poziom p poniżej  $10^{-6}$ ) i dla zmiennej 15 (F usunięcia 1,33488, poziom p 0,272243).

Tak jak w przypadku kawy Jacobs program STATISTICA stworzył trzy istotne statystycznie funkcje dyskryminacyjne. Wszystkie zmienne zostały poddane standaryzacji, zatem analiza została przeprowadzona na współczynnikach standaryzowanych dla funkcji dyskryminacyjnej.

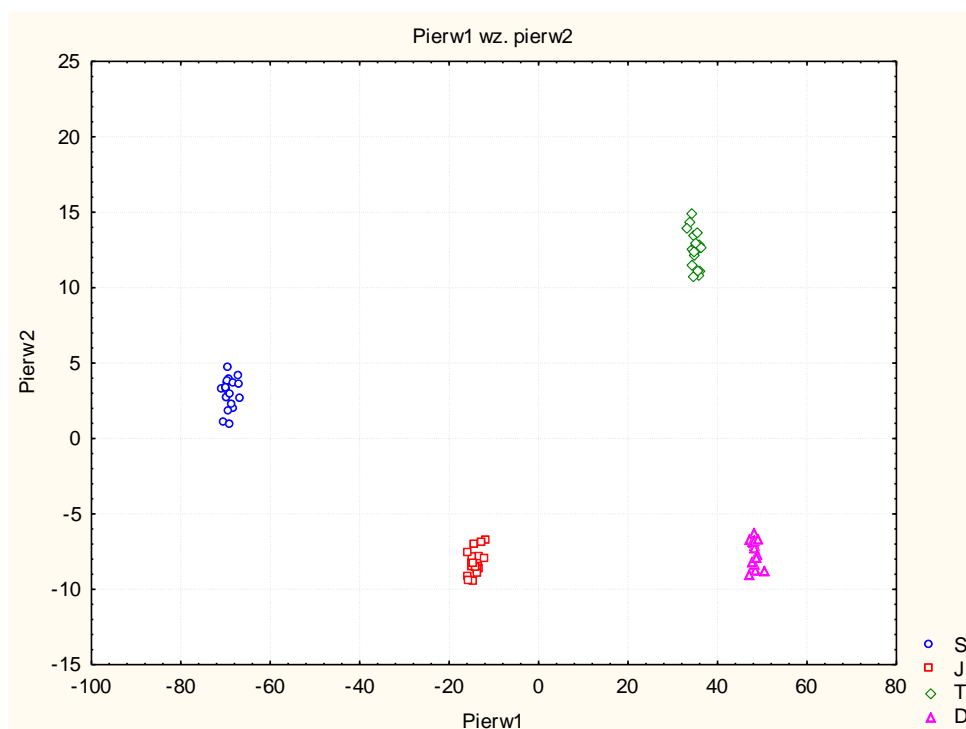
Największy cząstkowy wkład do pierwszej funkcji dyskryminacyjnej wnoszą piki 3, 2, 1 i 4, co oznacza, iż pierwsza funkcja została wyznaczona głównie przez te piki. Pierwsza funkcja odpowiada za 94 % wyjaśnionej wariancji, tzn. 94 % całej mocy dyskryminacyjnej jest wyjaśniana przez tę funkcję, można powiedzieć, że jest ona najważniejsza. Wkład do drugiej funkcji, która wyjaśnia 3 % mocy dyskryminacyjnej, wnoszą piki 6, 4, 2, 3, 11, 7 i 8. Trzecia funkcja wyjaśnia również 3 % mocy dyskryminacyjnej, a wkład w nią wnosi zmienna 4.

W tabeli II-23 zawarte zostały średnie zmiennych kanonicznych funkcji dyskryminacyjnych dla poszczególnych grup kawy Astra (świeża - S, po jednym dniu przechowywania - J, po tygodniu przechowywania - T oraz po dwóch tygodniach przechowywania - D).

**Tabela II-23. Średnie zmienne kanoniczne**

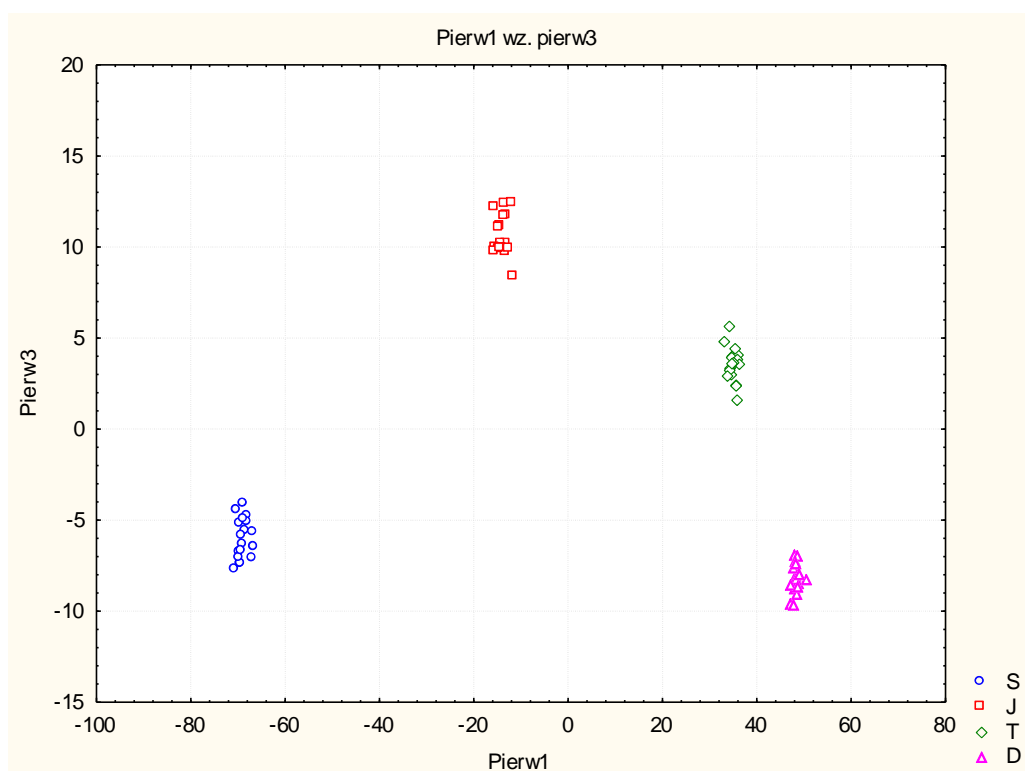
	<b>Pierw1</b>	<b>Pierw2</b>	<b>Pierw3</b>
<b>S</b>	-68,8329	2,95182	-6,02594
<b>J</b>	-13,9306	-8,28467	10,58890
<b>T</b>	34,7258	12,65073	3,61176
<b>D</b>	48,0377	-7,31788	-8,17472

Kolejne wykresy przedstawiają rozrzut wartości kanonicznych zawartych w powyższej tabeli.



**Wykres II-18. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej 1 i 2 – kawa Astra**

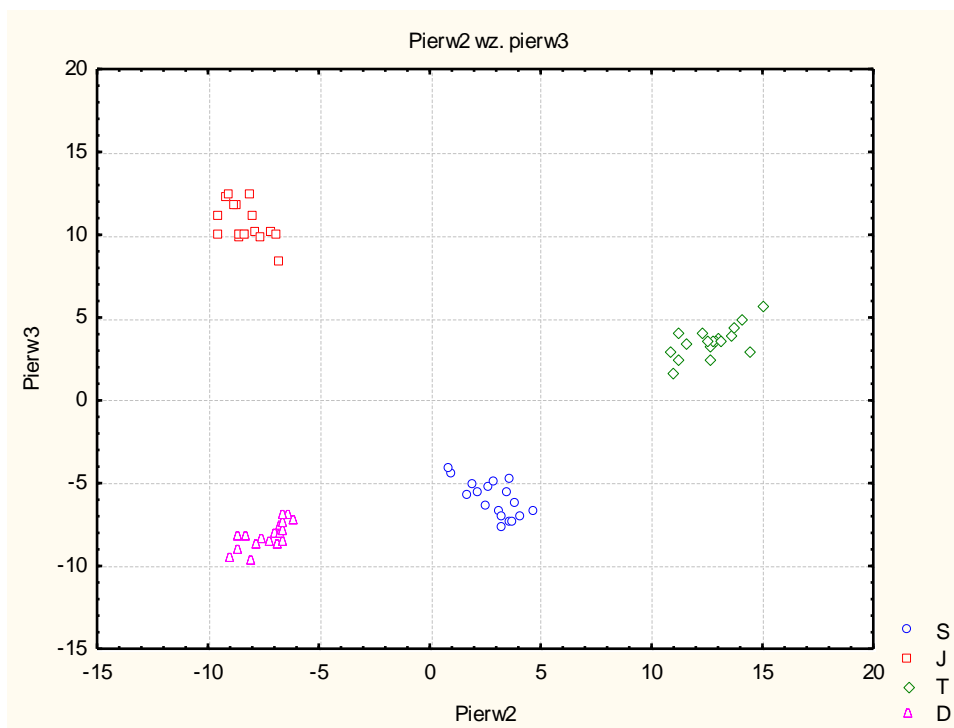
Z powyższego wykresu wynika, iż pierwsza funkcja dobrze rozdzieliła kawę S i J od kaw T i D. Druga funkcja dyskryminacyjna odróżnia kawę S o dodatniej wartości średniej 2,95182 i kawę T (wartość średnia dodatnia 12,65073), od kaw J i D o wartościach średnich ujemnych bardzo do siebie zbliżonych.



**Wykres II-19. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej 1 i 3 – kawa Astra**

Trzecia funkcja dyskryminacyjna odróżnia kawę J o dodatniej wartości średniej 10,58890 i kawę T o małej wartości średniej 3,61176 od pozostałych dwóch kaw S i D o ujemnych średnich wartościach.

Interpretacja kolejnego wykresu jest analogiczna do tej, która zamieszczona została pod wykresem II-19.



**Wykres II-20. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej 2 i 3 – kawa Astra**

Podobnie jak w przypadku kawy Jacobs utworzono macierz korelacji wskazującą na to, iż wszystkie przypadki (próbki kaw) zostały zakwalifikowane prawidłowo do odpowiedniej grupy. Poniżej macierz korelacji.

**Tabela II-24. Macierz klasyfikacji**

	Procent	S	J	T	D
S	100,0000	18	0	0	0
J	100,0000	0	18	0	0
T	100,0000	0	0	18	0
D	100,0000	0	0	0	18
Razem	100,0000	18	18	18	18

#### 4.1.2.3. Kawa Astra Marago

W celu utworzenia funkcji dyskryminacyjnej dla kawy Astra Marago program STATISTICA wybrał 19 zmiennych – 6, 2, 9, 7, 8, 10, 12, 5, 3, 1, 16, 4, 20, 18, 14, 13, 11 oraz 17.

**Tabela II-25. Wybór zmiennych do analizy funkcji dyskryminacyjnej**

<b>Zmienne</b>	<b>Lambda Wilksa</b>	<b>Cząstkowa Lambda Wilksa</b>	<b>F usunięcia</b>	<b>Poziom p</b>	<b>Tolerancja</b>
<b>6</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,079607	192,6950	<10 <sup>-6</sup>	0,004407
<b>2</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,117560	125,1053	<10 <sup>-6</sup>	0,014491
<b>7</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,187387	72,2760	<10 <sup>-6</sup>	0,004465
<b>1</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,271604	44,6971	<10 <sup>-6</sup>	0,007046
<b>3</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,348600	31,1436	<10 <sup>-6</sup>	0,013011
<b>8</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,398991	25,1054	<10 <sup>-6</sup>	0,011943
<b>5</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,440740	21,1485	<10 <sup>-6</sup>	0,096197
<b>12</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,627852	9,8789	0,000032	0,021457
<b>19</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,629943	9,7908	0,000035	0,095494
<b>4</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,635643	9,5535	0,000043	0,015118
<b>20</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,658027	8,6616	0,000099	0,214378
<b>9</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,662056	8,5074	0,000015	0,007335
<b>14</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,737094	5,9446	0,001505	0,125601
<b>13</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,804394	4,0529	0,011784	0,036735
<b>18</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,810809	3,8889	0,014174	0,373159
<b>16</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,847106	3,0082	0,038820	0,045827
<b>11</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,850941	2,9195	0,043020	0,092273
<b>17</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,890361	2,0523	0,118446	0,055223
<b>10</b>	<10 <sup>-6</sup>	0,914927	1,5497	0,213245	0,029851

Z analizy wartości cząstkowej Lambda Wilksa wynika, iż największą moc posiada zmienna 6 (0,079607), najmniejszą mocą charakteryzuje się zmienna 10 ( 0,914927). Należy zauważyć



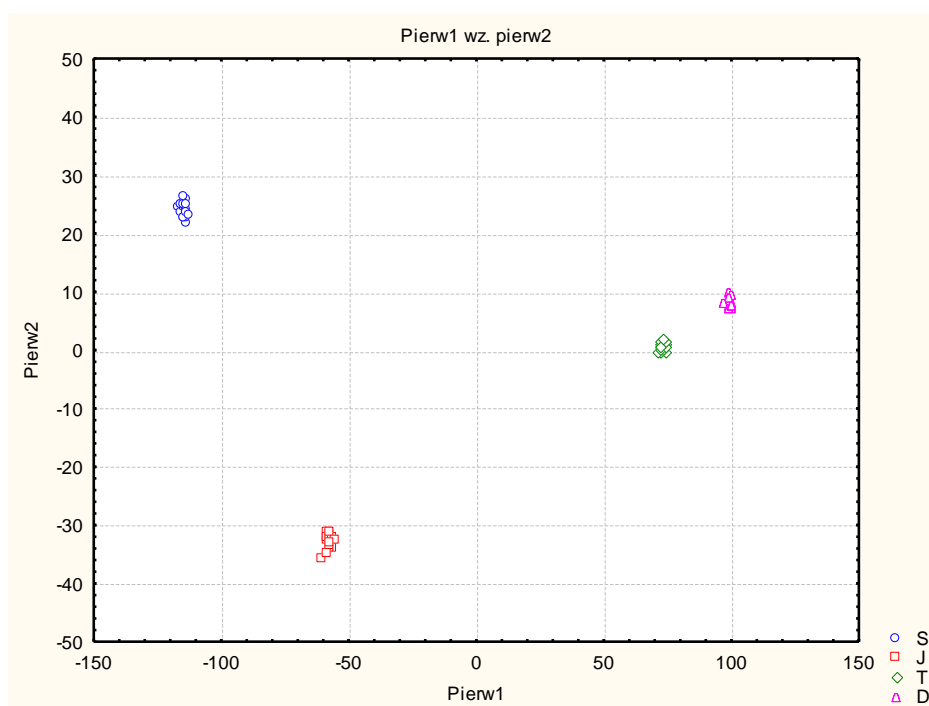
pewną zależność, iż im większa moc dyskryminacyjna (najniższa wartość cząstkowej Lambdy Wilksa) tym wartość F usunięcia większa.

Analogicznie jak w badaniach kawy Jacobs i Astra Cafe program STATISTICA utworzył trzy istotne statystycznie funkcje dyskryminacyjne. Analizę współczynników funkcji dyskryminacyjnej przeprowadzono po poddaniu zmiennych standaryzacji. Największy cząstkowy wkład do pierwszej funkcji dyskryminacyjnej wniosły zmienne 7, 6, 1, 3, 9, 12, 8, 4, 5 i 13. Funkcja ta odpowiada za 93 % wyjaśnionej wariancji. Drugą funkcję opisują zmienne 2, 6, 1, 4, 12, 9 i 3, wyjaśnia ona 5 % mocy dyskryminacyjnej. Indywidualny wkład w trzecią funkcję wnoszą zmienne 8, 9, 7, 6, 4 i 2. Ona też wyjaśnia pozostałe 2 % mocy dyskryminacyjnej. W tabeli II-26 zestawiono średnie zmienne kanoniczne funkcji dyskryminacyjnej dla poszczególnych grup kawy Astra Marago (świeża - S, po jednym dniu przechowywania - J, po tygodniu - T i dwóch tygodniach - D).

**Tabela II-26. Średnie zmienne kanoniczne**

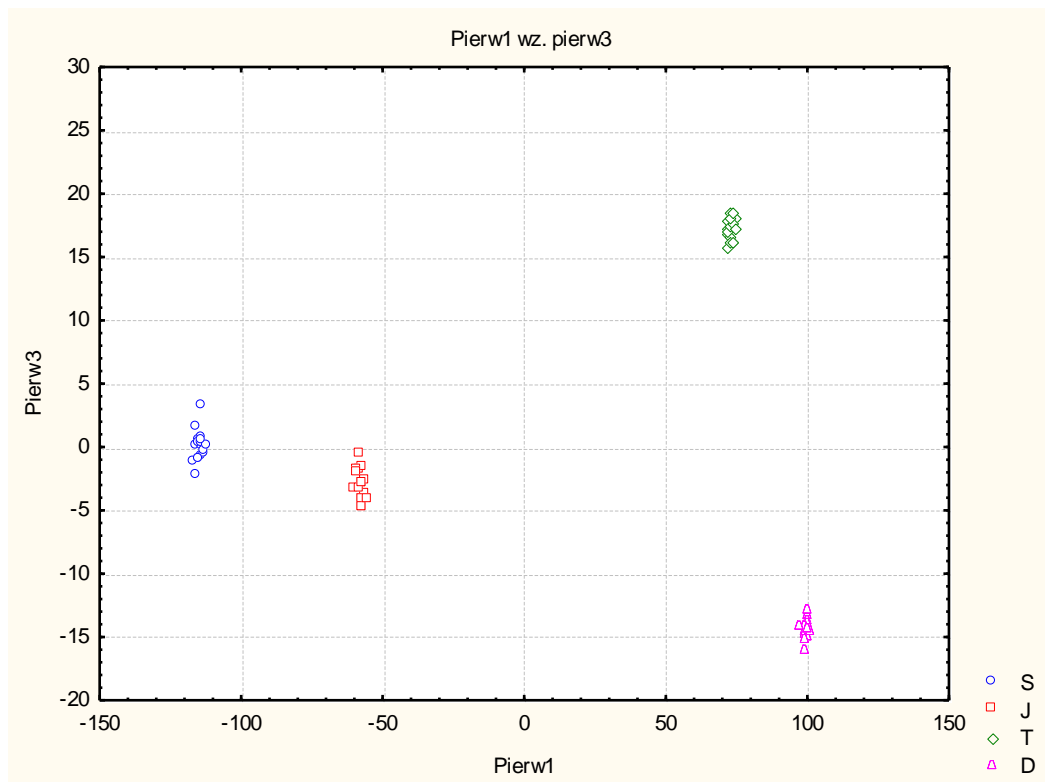
	<b>Pierw1</b>	<b>Pierw2</b>	<b>Pierw3</b>
<b>S</b>	-114,402	24,0133	0,0954
<b>J</b>	-57,499	-32,8555	-3,0584
<b>T</b>	72,628	0,7421	17,2296
<b>D</b>	99,273	8,1001	-14,2667

Wykresy przedstawiają rozrzut wartości kanonicznych zawartych w tabeli II-26 .



**Wykres II-21. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej 1 i 2 – kawa Marago**

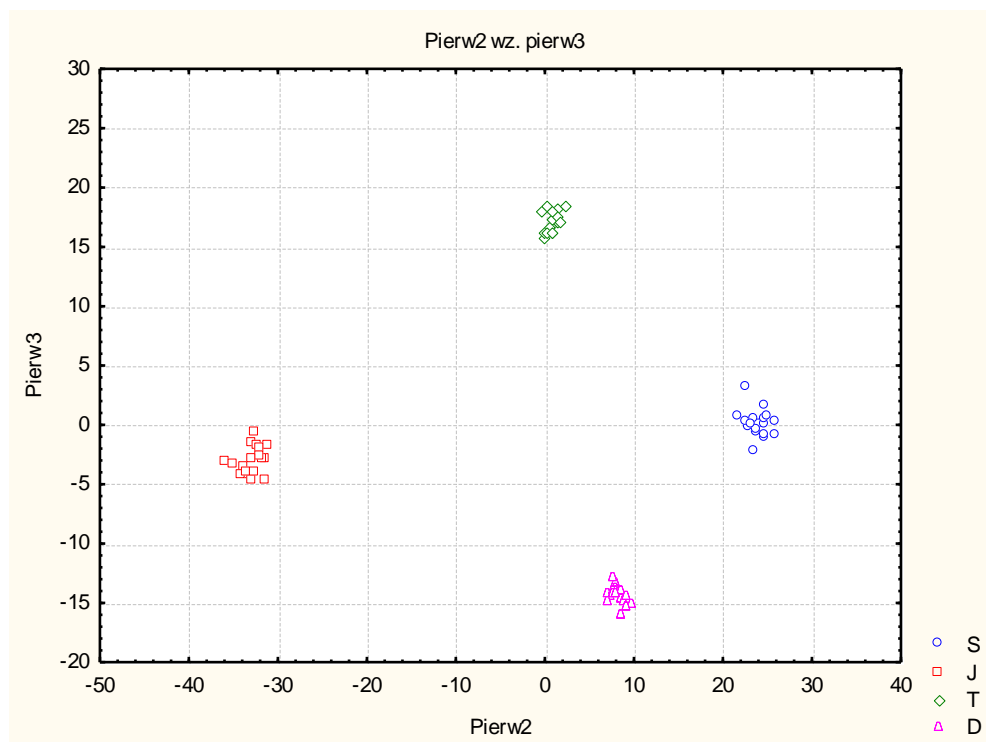
Z wykresu można zauważyć, iż pierwsza funkcja dyskryminacyjna odróżnia kawę S o dużej ujemnej wartości średniej - 114,402 i kawę J - 57,499 od dwóch pozostałych kaw T i D (o wysokich wartościach średnich, odpowiednio 72,628 i 99,273). Druga funkcja pozwala odróżnić kawę J od kaw S, T i D.



**Wykres II-22. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej 1 i 3 – kawa Marago**

Trzecia funkcja dyskryminacyjna odróżnia kawy T i S od kaw D i J o ujemnych wartościach średniej.

Interpretacja rozdziału drugiej i trzeciej funkcji dyskryminacyjnej analogiczna jest do pozostałych opisów zawartych pod wykresem II-22.



**Wykres II-23. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej 1 i 3 – kawa Marago**

Utworzona macierz klasyfikacji pozwoliła stwierdzić, iż wszystkie przypadki (próbki kaw) zakwalifikowano prawidłowo do odpowiednich grup. Poniżej macierz korelacji.

**Tabela II-26. Macierz klasyfikacji**

	Procent	S	J	T	D
S	100,0000	18	0	0	0
J	100,0000	0	18	0	0
T	100,0000	0	0	18	0
D	100,0000	0	0	0	18
Razem	100,0000	18	18	18	18

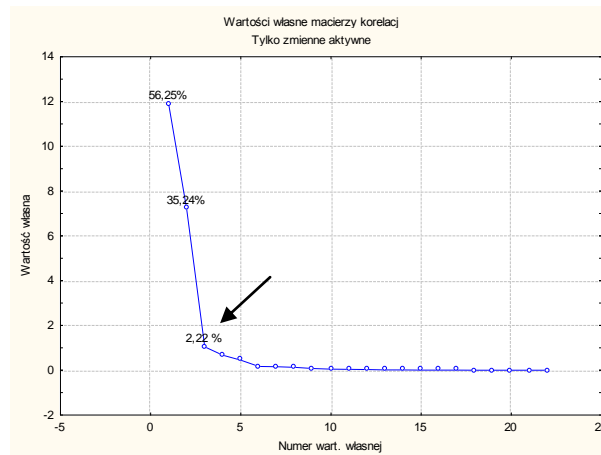
### **4.1.3. Klasyfikacja kaw mielonych przy zastosowaniu analizy głównych składowych PCA**

Analizie poddano 3 rodzaje kaw mielonych świeżych: Jacobs Krönung, Marago, Astra (zakupiono 18 paczek - po 6 paczek z każdego rodzaju). Z każdej paczki pobrano po 3 próbki, w rezultacie otrzymując 54 próbki. Do analizy statystycznej PCA, opisanej w punkcie 3.4.5. wytypowano z każdego rodzaju kawy po 21 pików chromatograficznych, biorąc pod uwagę ich wysokość i dobre rozdzielanie od pików sąsiadujących (przykładowy chromatograf w Aneksie 11.1).

Zanim przystąpiono do analizy konieczna była standaryzacja (autoskalowanie), co pozwoliło na sprowadzenie wariancji każdej zmiennej objaśniającej do wspólnej wartości równej jeden. Macierz korelacji, która powstała na podstawie danych standaryzowanych, a także wstępna analiza pokazały silną korelację pomiędzy zmiennymi.

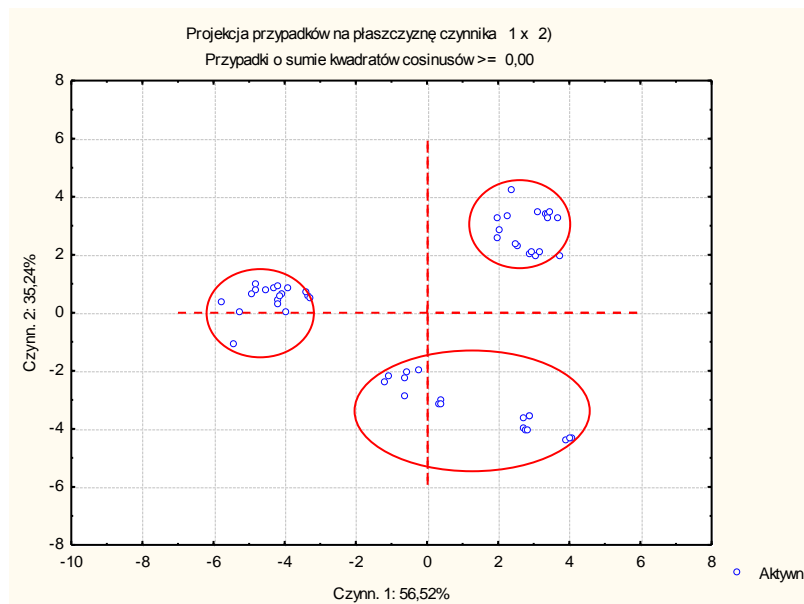
Wyliczona wartość własna pierwszego czynnika wynosi 11,87 i wyjaśnia 56,25 % całkowitej wariancji. Drugi czynnik o wartości 7,4 wyjaśnia 35,24 % wariancji. Kolejny czynnik ma wartość własną poniżej 1 (0,46649) i wyjaśnia około 2 % wariancji. Podsumowując należy zaznaczyć, iż pierwsze dwa czynniki wyjaśniają 91 % wariancji, natomiast pierwsze cztery ponad 95 %. Zgodnie z kryterium Kaisera powinny zostać uwzględnione tylko dwa czynniki, których wartość własna wynosi ponad 1. Wg kryterium wyboru liczby czynników, procent zmienności wyjaśniany przez kolejne składowe należałoby uwzględnić pierwsze cztery czynniki.

Istotność głównych składowych ilustruje wykres osypiska (wykres II-24). Można zaobserwować, iż druga składowa wykazuje nieliczne zmiany wartości własnej, potwierdzając tym samym trafny wybór dwóch składowych głównych.



**Wykres II-24. Wykres osypiska**

Kolejny wykres (wykres II-25) pozwala zaobserwować, że w przestrzeni rozpiętej na dwóch komponentach głównych obliczonego modelu PCA punkty próbek badanych kaw tworzą skupiska. Każda z grup jest dobrze określona, umożliwiając zatem jednoznaczne przyporządkowanie każdego punktu do jednej z istniejących klas, nie nakładających się nawzajem i odpowiadającym poszczególnym kawom.



**Wykres II-25. Próbki kawy mielonej wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych**

Kolejna tabela (tabela II-31) przedstawia ładunki czynnikowe, które interpretuje się jako korelacje między czynnikami (osiami) a zmiennymi (pikami).

**Tabela II-27. Ładunki czynnikowe**

Zmienna	Czynnik 1	Czynnik 2	Czynnik 3	Czynnik 4
1	-0,8542	0,4421	-0,1701	0,0894
2	<b>-0,9139</b>	0,2787	-0,0638	-0,1106
3	-0,8723	0,4623	-0,0764	0,0347
4	-0,6439	0,7291	0,0182	0,0603
5	-0,8407	0,4750	0,1227	-0,1121
6	-0,6056	0,7486	-0,0578	0,0787
7	-0,7565	0,6098	0,0263	0,0275
8	<b>-0,9199</b>	0,0667	-0,0503	-0,2194
9	<b>-0,9056</b>	0,1564	-0,1900	0,1463
10	<b>-0,9509</b>	0,0276	-0,1750	0,0547
11	-0,1149	<b>0,9421</b>	0,0767	-0,0750
12	-0,2357	0,8790	0,3346	-0,0362
13	-0,8985	-0,3823	0,0414	0,0196
14	-0,6264	-0,7586	-0,0692	0,0655
15	-0,7423	-0,6623	0,0016	-0,0332
16	-0,3177	<b>-0,9411</b>	0,0478	-0,0086
17	-0,8223	-0,5385	-0,1407	-0,0261
18	-0,7350	0,3996	0,3406	0,3727
19	-0,5276	-0,8212	0,1512	-0,1156
20	-0,7941	-0,5911	0,0377	-0,0846
21	<b>-0,9313</b>	-0,1240	0,2286	-0,1501

Ładunki powyżej 0,9 wyróżniono pogrubionym drukiem. Z powyższej tabeli wynika, iż pierwsza oś (czynnik) skorelowana jest najsilniej ze zmienną (pikiem) 10, jak również 21,8,2 i 9. Drugi czynnik koreluje najsilniej ze zmiennymi 11 i 16. Pozostałe dwa czynniki nie wykazują silnych korelacji ze zmiennymi, nie zawierają dużych ładunków pików. Zatem do analizy wykorzystano tylko 2 główne składowe, które wyjaśniają 91,76 % całkowitej wariancji.

Dzięki analizie PCA można stwierdzić, iż badanie związków lotnych kawy posłużyć może w jej klasyfikacji. Mając na uwadze fakt, iż kawy pochodziły z różnych sklepów to wynik, który uzyskano można uznać za zadawalający.

## **4.2. Etap drugi**

Do badań użyto kaw ziarnistych dwóch gatunków: Arabika i Robusta o różnym stopniu upalenia i kraju pochodzenia, co pozwoliło na stworzenie dwóch grup badawczych. W pierwszej z nich znalazły się kawy zarówno gatunku Arabika, jak i Robusta pochodzące z dwóch krajów: Kolumbii i Wietnamu. Oba gatunki kaw występowały w trzech stopniach upalenia: jasnym, średnim i mocnym. Drugą grupę stanowiły kawy o średnim stopniu upalenia pochodzące z następujących krajów: Kostaryka, Brazylia, Chiny, Gwatemala, Kolumbia, Etiopia, Gwinea, Wietnam i Wybrzeże Kości Słoniowej. Kawa została zmielona przed poddaniu badaniom.

### **4.2.1. Charakterystyka badanych kaw na podstawie wyróżników fizykochemicznych**

Wstępnej oceny badanych kaw dokonano na podstawie wyróżników fizykochemicznych, takich jak: wilgotność, kwasowość, ekstraktywność, pH, popiół ogólny i popiół nierozpuszczalny w 10 % HCl. Dla każdej z kaw przeprowadzono po 3 oznaczenia wszystkich wyróżników, a następnie wyniki uśredniono. Zgodnie z punktem 3.1. kawy podzielono na dwie grupy, dzięki czemu możliwe było sklasyfikowanie kaw ze względu na gatunek, kraj pochodzenia, a także stopień upalenia. Uzyskane wyniki zostały zebrane w tabelach.

#### **4.2.1.1. Kawy o różnym stopniu upalenia**

Do badań użyto kaw z gatunku Arabika i Robusta o trzech różnych stopniach upalenia: jasnym, średnim i mocnym. Poniższa tabela przedstawia wyniki badań.



**Tabela II-28. Wyniki badań kawy Robusta (Wietnam) i Arabika (Kolumbia)**

		Wilgotność %	Popiół ogólny %	Popiół nierozpuszczalny w HCl, %	Kwasowość ml 0.1n NaOH <sup>0</sup> SH	pH	Ekstraktywność, %
Robusta	jp	2,9	4,8	0,4	11,5	5,6	27,3
	sp	2,7	5,0	0,8	8,7	5,9	29,1
	mp	2,4	4,6	0,6	5,3	6,4	28,3
Arabika	jp	2,7	4,3	0,5	13,5	5,3	27,0
	sp	2,7	4,5	0,4	10,7	5,5	28,1
	mp	2,6	4,5	0,6	9,0	5,8	31,6

Z powyższej tabeli wynika, iż wraz ze wzrostem stopnia palenia wilgotność kawy spada. Ma to związek z mocniejszym związaniem wody w ziarnach kawy. Dla kawy z Wietnamu (Robusta) spadki te są szczególnie wyraźne, a mianowicie dla jasnego upalenia wilgotność wynosi 2,9%, dla średniego 2,7%, a dla mocnego 2,4 %. Wilgotność jasnego i średniego palenia kaw z Kolumbii (Arabika) pozostaje na tym samym poziomie 2,7%, dopiero spadek wilgotności 2,6% jest zauważalny dla kawy o mocnym paleniu. Otrzymane wyniki potwierdzają dane zawarte w literaturze, które mówią o tym, iż wilgotność kawy mielonej powinna wynosić 8 %, a ziarnistej do 6 %.

Analiza kaw pod względem zawartości popiołu ogólnego wykazała dla kawy Arabiki z Kolumbii niewielki wzrost zawartości popiołu w zależności od stopnia palenia, tzn. im mocniejszy stopień upalenia tym większa zawartość popiołu w kawie. W przeciwieństwie do kawy z Kolumbii w kawie Robusta z Wietnamu zawartość popiołu jest zdecydowanie wyższa. Patrząc na wyniki dotyczące zawartości popiołu nierozpuszczalnego w 10 % roztworze HCl trudno mówić o zależności między stopniem palenia, a spadkiem bądź wzrostem zawartości popiołu. Otrzymane dane są bardzo zróżnicowane. W kawie Arabika z Kolumbii zawartość popiołu nierozpuszczalnego wynosi dla jasnego palenia 0,5, dla średniego spadek zawartości do 0,4 i dla mocnego palenia znowu wzrost do 0,6. Dla kawy Robusty widać wyraźne wahania w zawartości popiołu, a mianowicie dla jasnego palenia 0,4, zdecydowany wzrost dla średniego palenia 0,8 i spadek przy mocnym paleniu.

W przypadku obu kaw widoczny jest istotny spadek kwasowości wraz ze stopniem ich upalenia. Należy jednak zauważyć, iż kawa Arabika w każdym ze stopni upalenia charakteryzuje się zdecydowanie wyższą kwasowością niż kawa Robusta.

Wyniki oznaczenia pH potwierdzają dane zawarte w literaturze, wskazujące na wyższy poziom pH kawy Robusta. Ponadto wyraźnie widać zależność wartości pH od stopnia palenia, im mocniejszy stopień palenia tym wyższa wartość pH.

Dla kawy Arabiki zawartość wyciągu wodnego wzrasta wraz ze stopniem palenia. Natomiast dla Robusty w przypadku jasnego i średniego palenia widać wzrost ekstraktywności, dla mocnego palenia zauważalny jest niewielki spadek.

#### 4.2.1.2. Kawy pod względem gatunku i pochodzenia.

Oznaczone zostały wyróżniki fizykochemiczne dla kaw Arabika i Robusta o różnym pochodzeniu geograficznym i średnim stopniu upalenia. Badania prowadzono po uprzednim zmieleniu kawy.

**Tabela II-29. Wyniki badań kawy Arabika i Robusta różnego pochodzenia**

	Wilgotność %	Popiół ogólny %	Popiół nierozpuszczalny w HCl, %	Kwasowość ml 0.1n NaOH °SH	pH	Ekstraktywność, %
Wietnam-R	2,7	5,0	0,8	8,8	5,8	29,1
Gwinea-R	2,5	4,6	0,6	7,9	5,9	31,0
WKS-R	2,4	4,7	0,8	6,0	5,9	29,0
Kolumbia-A	2,7	4,5	0,4	10,7	5,4	28,1
Etiopia-A	2,6	4,8	0,6	8,5	5,7	27,3
Gwatemala-A	2,6	4,1	0,7	9,5	5,6	29,4
Chiny-A	2,4	4,5	0,3	6,7	5,8	25,0
Brazylia-A	2,4	4,7	0,1	6,8	5,8	27,4
Kostaryka-A	2,6	4,3	0,5	9,2	5,6	25,3

Oznaczanie wilgotności kaw różnych gatunków pochodzących z różnych krajów przedstawiają się następująco. Najwyższą wilgotnością charakteryzuje się Arabika kolumbijska i Robusta wietnamska 2,7%, natomiast najniższą Arabika z Chin, Brazylii i Robusta z Wybrzeża Kości Słoniowej - 2,4%.

Można stwierdzić, iż zawartość popiołu ogólnego dla obu gatunków kaw jest na tym samym poziomie, z niewielkimi odchyleniami. Kawa o najwyższej wartości popiołu to Robusta z Wietnamu, a najniższym Arabika z Gwatemalii.

W porównaniu z oznaczeniem popiołu ogólnego trudno mówić o wyrównanej zawartości popiołu nierozpuszczalnego w 10 % HCl dla obu kaw. Zróżnicowanie popiołu jest zdecydowanie większe i waha się od 0,1 % dla Arabiki z Brazylii do 0,8 % dla Robusty z Wybrzeża Kości Słoniowej.

Biorąc pod uwagę przeprowadzoną analizę pH kaw, można stwierdzić, iż kawy o niskim poziomie pH mają wyraźnie wysoką kwasowość. Kawa z Kolumbii cechuje się kwasowością na poziomie 10,7<sup>0</sup>. A najniższą kwasowość wykazuje kawa Robusta z Wybrzeża Kości Słoniowej.

Z tabeli wynika, iż kawa Robusta wyróżnia się zdecydowanie wyższym pH niż kawa Arabika, co znajduje potwierdzenie w literaturze: wartość pH dla Arabik waha się od 5,39 do 5,88, a dla Robust od 5,8 przez 5,9 do 5,94.

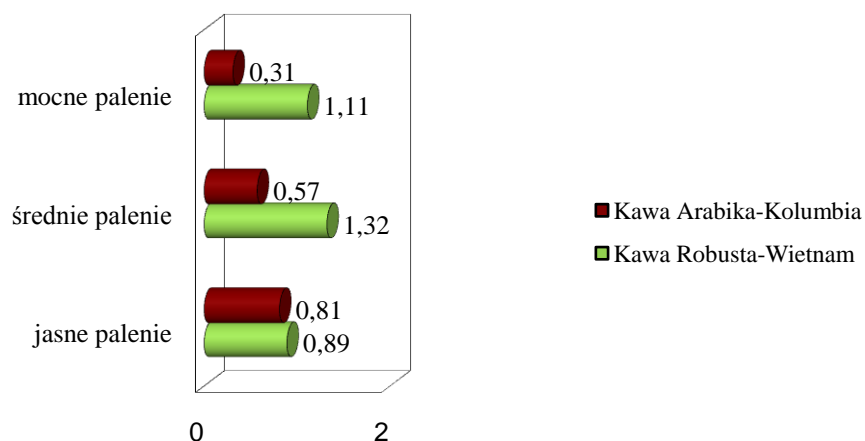
Dane zawarte w tabeli II-29 wskazują na zdecydowanie wyższą ekstraktywność dla kaw gatunku Robusta. Najwyższą ekstraktywnością odznacza się kawa z Gwinei 31,08%, pozostałe dwie utrzymują się na tym samym poziomie ok. 29%. Ekstraktywność dla kaw z gatunku Arabika kształtuje się na poziomie od 25% (Chiny) do 29% (Gwatemala).

#### **4.2.2. Zawartości kofeiny w ekstrakcie kawowym**

Oprócz oznaczeń podstawowych wyróżników fizykochemicznych zbadano zawartość kofeiny w ekstrakcie kawowym również z podziałem na dwie grupy:

- Kawy o różnym stopniu palenia

W przypadku kaw o różnym stopniu palenia można zauważyć, iż zawartość kofeiny w kawie Arabika wyraźnie spada wraz ze stopniem palenia, co przedstawia wykres II-25. Zawartość kofeiny dla kawy Arabiki jasnego palenia wynosi 0,81%, a dla mocnego palenia 0,31%.

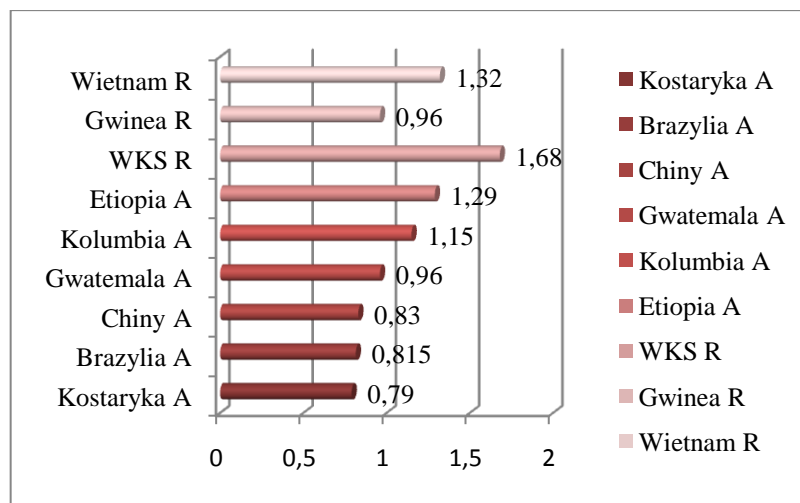


**Wykres II-26. Zmiany zawartości kofeiny w % w zależności od sposobu upalenia kawy**

Zdecydowanie wyższy poziom kofeiny widać w kawie Robusta. Nie występuje tutaj zależność pomiędzy zawartością kofeiny a stopniem palenia, gdyż dla jasnego palenia zawartość kofeiny wynosi 0,89%, dla średniego 1,32% a dla mocnego 1,11%.

- Kawy o różnym gatunku i kraju pochodzenia.

Oznaczanie zawartości kofeiny w badanych kawach potwierdziły dane literaturowe świadczące o tym, iż kawa Robusta charakteryzuje się wyższą zawartością kofeiny. Odzwierciedleniem tego jest wykres II-27 tak zawartość kofeiny w ekstrakcie kawy Arabika kształtuje się od 0,79% (Kostaryka) do 1,29% (Etiopia). A w ekstrakcie Robusty 0,96% (Gwinea) i 1,68% (Wybrzeże Kości Słoniowej).



Wykres II-27. Zawartość kofeiny w kawach w % o różnym pochodzeniu geograficznym

#### 4.2.3. Ogólna analiza związków lotnych kaw metodą chromatografii gazowej przy wykorzystaniu techniki headspace

- *Klasyfikacja kaw ziarnistych wg stopnia palenia, gatunku i kraju pochodzenia z wykorzystaniem metody PCA- drugi etap badań*

- **Kawy wg stopnia palenia**

Z sześciu badanych kaw pobrano po 8 próbek – łącznie 48 prób. Otrzymano wyniki w postaci chromatogramów z zaznaczonymi pikami, ich polem powierzchni i czasem retencji. Analizie poddano powierzchnię wszystkich 55 pików odpowiadających związkom lotnym kawy uszeregowanych wg czasu retencji. Użycie programu STATISTICA pozwoliło na przeprowadzenie Analizy Głównych Składowych (PCA) opisaną w punkcie

Biorąc pod uwagę otrzymane piki stanowiące zmienne o różnym stopniu wzajemnych powiązań i korelacji zależnych od stopnia upalenia i gatunku kawy zbudowano macierz danych obserwowalnych, w której wiersze odpowiadały poszczególnym próbom a kolumny zmiennym czyli pikom.

Po przeprowadzeniu standaryzacji utworzono macierz korelacji na podstawie danych. Wszystkie dane standaryzowane zawarte są w tabeli II-30. Z macierzy można wnioskować, że istnieją piki powiązane ze sobą silnymi zależnościami, dla których współczynniki korelacji

zblizają się do wartości jeden, co w konsekwencji oznacza korelację doskonałą. Dla przykładu pik 7 jest silnie skorelowany z pikami 4,5,6,9, a pik 5 z 6 i 7.

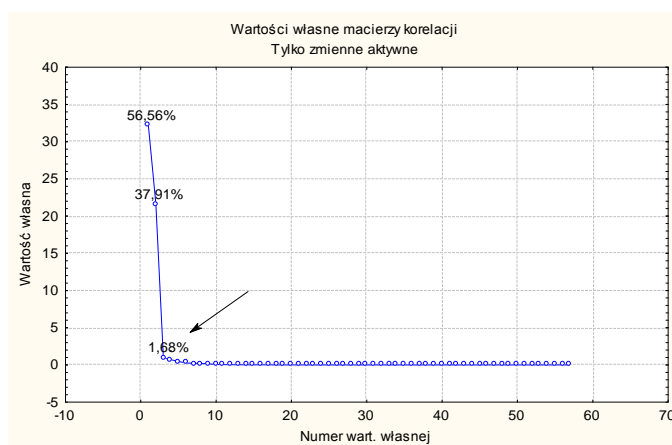
Kolejnym krokiem w metodzie PCA było wyznaczenie wartości wektorów własnych, co przedstawia tabela II-30.

**Tabela II-30. Wartości własne**

Zmienna	Wartość własna	% ogółu wyjaśnionej wariancji	Skumulowana wartość własna	Skumulowany % ogółu wyjaśnionej wariancji
1	32,23888	56,55944	32,23888	56,5594
2	21,60791	37,90861	53,84679	94,4680
3	0,95961	1,68353	54,80640	96,1516

Z tabeli II-30 wynika, iż wartość własna pierwszej składowej głównej PC1 wynosi 32,2389 i objaśnia 56,55 % całkowitej wariancji. Druga składowa główna PC2 o wartości własnej 21,6079 wyjaśnia około 37,9%. W związku z tym, iż trzecia główna składowa wynosi tylko 0,9596 do dalszej analizy wybrano tylko dwie składowe główne, które łącznie objaśniają 94,46% całkowitej zmienności porównywalnych cech. Istotą analizy PCA jest taki dobór parametrów, by za pomocą jak najmniejszej liczby składowych głównych wyjaśnić jak największą zmienność cech.

Graficznym przedstawieniem wartości własnych jest wykres osypiska (wykres II-28)

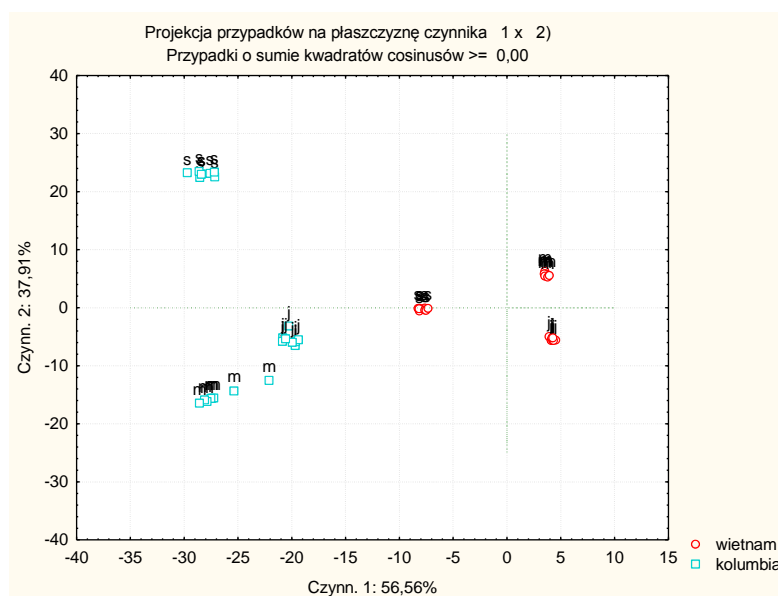


**Wykres II-28. Wykres osypiska**

Patrząc w prawą stronę od punktu zaznaczonego strzałką można zauważyć punkty o łagodnych spadkach wartości własnych, wyjaśniające niewielki procent całkowitej

zmienności. Punkty znajdujące się na lewo od strzałki wyjaśniają duży procent całkowitej wariancji i dlatego też wzięto je pod uwagę przy wyborze głównych składowych.

Na płaszczyźnie zbudowanej z dwóch osi głównych składowych PC1 i PC2 powstał wykres (wykres II-29) klasyfikujący przypadki, zmienną aktywną przypadków był gatunek kawy, czyli Robusta z Wietnamu (czerwone koło) i Arabika z Kolumbii (niebieski kwadrat). Stopień palenia kaw stanowił zmienną dodatkową, tworząc na wykresie podgrupy o następujących oznaczeniach: j - jasne palenie, s - średnie palenie i m - mocne palenie.



**Wykres II-29. Projekcja przypadków na płaszczyznę czynnika 1 x 2**

Wyraźne skupiska punktów na wykresie mówią o tym, iż badane przypadki zostały dobrze rozróżnione ze względu na gatunek i stopień upalenia. Próbkę kawy kolumbijskiej rozmieszczone zostały po lewej stronie wykresu, osiągając ujemne wartości pierwszego czynnika (-20 do -30). Czynnikiem drugim dla tej kawy zawarty jest w przedziale -18 do 26. Prawa strona wykresu należy do próbek kawy wietnamskiej, przyjmując wartości pierwszego czynnika od -10 do 5, a dla drugiego -8 do 8. Dla obu kaw widać wyraźną odmienność średniego palenia. Ponadto można zauważyć, iż punkty oznaczające próbki nakładają się na siebie, co może świadczyć o dużej zgodności próbek pod kątem zawartości związków lotnych i precyzji pomiaru.

Następnym krokiem w metodzie PCA jest wyznaczenie ładunków czynnikowych, zwanych również współrzędnymi czynników zmiennych, które ma na celu określenie udziału poszczególnych związków lotnych (zmiennych) wybranych do analizy składowych głównych.

Tabela II-31 przedstawia korelacje zmiennych i czynników. I tak pierwszy czynnik koreluje się ze zmiennymi 4,5,6,7,9,14, 22, 28, 29, 30, 32, 33, 36, 42, 43, 49, 52, 54-57, a drugi czynnik ze zmienną 12, 45 i 50.

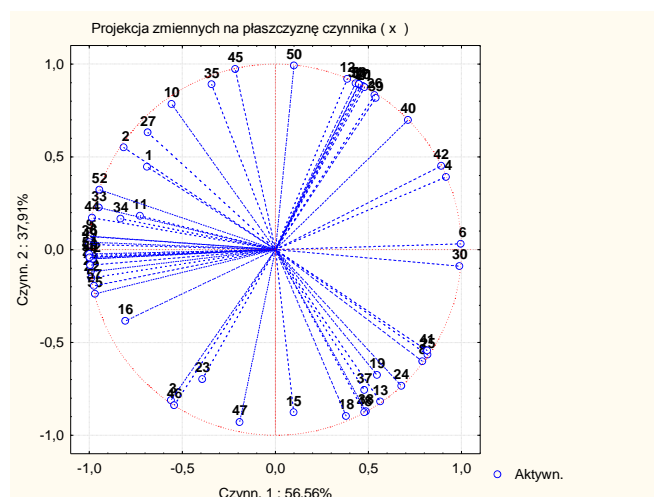
**Tabela II-31. Ładunki czynnikowe**

ZMIENNA	CZYNNIK 1	CZYNNIK 2
1	-0,688813	0,446854
2	-0,814956	0,550940
3	-0,561290	-0,810604
4	<b>0,917745</b>	0,391354
5	<b>-0,992640</b>	0,070730
6	<b>0,995418</b>	0,030482
7	<b>-0,998241</b>	-0,041235
8	0,790573	-0,600947
9	<b>-0,995083</b>	0,072067
10	-0,556597	0,784763
11	-0,727247	0,181682
12	0,386612	<b>0,920835</b>
13	0,563064	-0,818277
14	<b>-0,996691</b>	-0,048825
15	0,098908	-0,876924
16	-0,806639	-0,383745
17	0,458696	0,883811
18	0,380331	-0,896768
19	0,546788	-0,675653
20	0,467972	0,882673
21	0,478845	0,876456
22	<b>-0,987554</b>	-0,152141
23	-0,392394	-0,697777
24	0,675824	-0,734232
25	0,817551	-0,566679
26	0,532497	0,832700
27	-0,684874	0,631199
28	<b>-0,991966</b>	-0,119011
29	<b>-0,996474</b>	-0,031640
30	<b>0,990058</b>	-0,088217
31	0,432287	0,895659
32	<b>-0,980722</b>	-0,048656
33	<b>-0,947768</b>	0,226369
34	-0,831528	0,166209
35	-0,343057	0,891112
36	<b>-0,998308</b>	0,040250



37	0,478555	-0,756119
38	0,486488	-0,870606
39	0,539153	0,817441
40	0,712872	0,699436
41	0,815363	-0,543452
42	0,890517	0,452380
43	<b>-0,995549</b>	-0,083888
44	<b>-0,984339</b>	0,172276
45	-0,214975	<b>0,973141</b>
46	-0,543254	-0,837993
47	-0,191435	-0,929652
48	0,477966	-0,876210
49	<b>-0,999039</b>	0,027708
50	0,100473	<b>0,991650</b>
51	0,450595	0,891033
52	<b>-0,944995</b>	0,323395
53	0,448755	0,892738
54	<b>-0,999391</b>	-0,023621
55	<b>-0,968144</b>	-0,238589

Wykres koła jednostkowego (wykres II-30) to graficzna ilustracja powyższych zależności. Dzięki niemu można stwierdzić w jakim stopniu każda zmienna jest reprezentowana przez zbiór czynników. Innymi słowy mówiąc im dana zmienna jest umieszczona dalej od środka koła, tym lepiej reprezentowana jest przez układ współrzędnych czynników.



**Wykres II-30. Projekcja zmiennych wykreślonych na płaszczyźnie dwóch składowych**

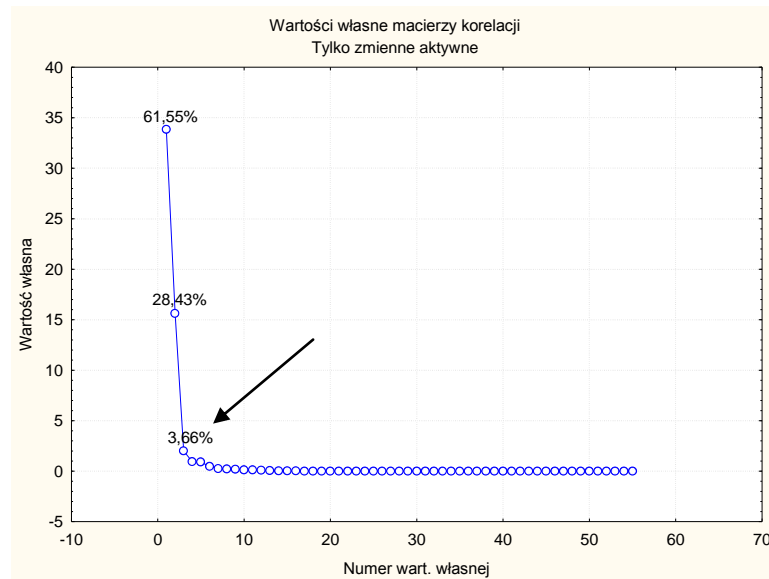
- **Kawy wg pochodzenia o średnim stopniu palenia**

Do analizy wzięto po 8 próbek z każdej kawy o średnim stopniu palenia. Były to kawy ziarniste z tej samej partii produkcyjnej pochodzące z różnych krajów, a mianowicie sześć kaw z gatunku Arabika: Kostaryka, Brazylia, Chiny, Gwatemala, Kolumbia i Etiopia i trzy kawy Robusta z Wybrzeża Kości Słoniowej, Gwinei i Wietnamu. Tak jak w przypadku kaw o różnym stopniu palenia do analizy wykorzystano metodę głównych składowych przy użyciu programu komputerowego „Statistica”. Wyniki otrzymano w postaci chromatogramów. Do dalszej analizy wzięto pod uwagę pola powierzchni 55 pików (zmiennych). Najpierw dane poddano standaryzacji, a następnie zbudowano macierz korelacji. Kolejny etap metody PCA koncentruje się na wyznaczeniu wektorów wartości własnych (tabela II-32).

**Tabela II-32. Wartości własne**

Zmienna	Wartość własna	% całkowitej wariancji	Skumulowana wartość własna	Skumulowany % wartości własnej
1	33,84979	61,54507	33,84979	61,5451
2	15,63403	28,42551	49,48382	89,9706
3	2,01361	3,66111	51,49743	93,6317

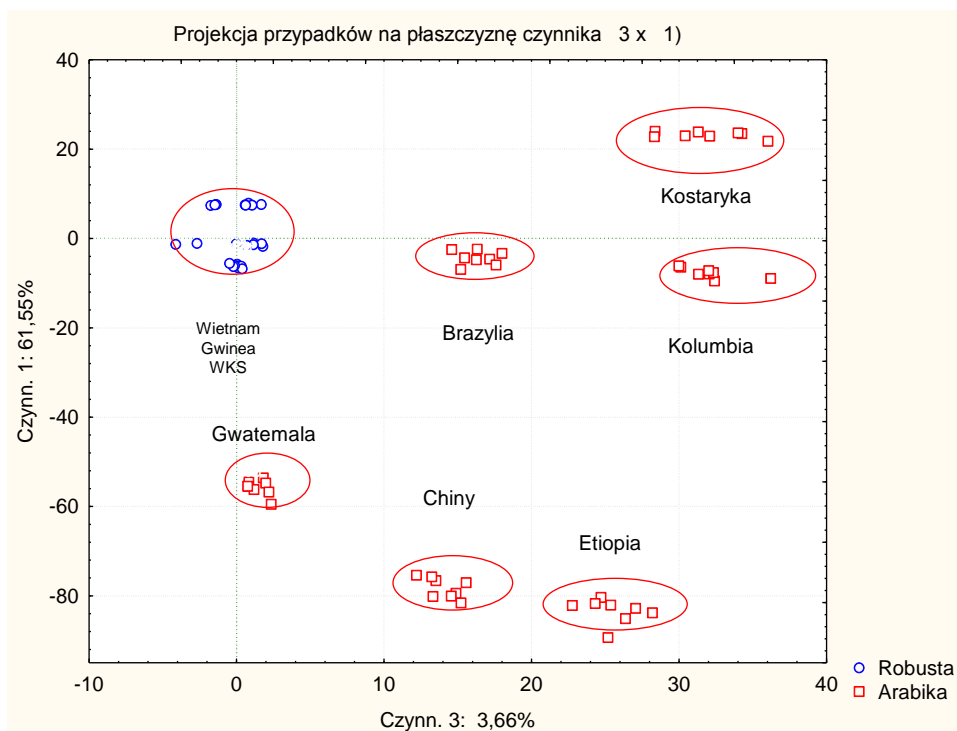
Z tabeli wynika, iż czynnik pierwszy charakteryzuje się najwyższą wartością własną opisując 61,54507 % całkowitej wariancji, drugi czynnik o wartości własnej 15,63403 wyjaśnia 28,42551 %, zaś trzeci czynnik, którego wartość własna wynosi 2,01361 objaśnia 3,66111 % całkowitej wariancji. Suma trzech głównych składowych objaśnia ponad 93 % całkowitej zmienności cech porównywalnych. Zgodnie z kryterium Kaisera do dalszej analizy wybrano trzy pierwsze czynniki, ponieważ wyjaśniają one największą część zmienności. Wartości własne zostały przedstawione na wykresie II-31 zwanym wykresem osypiska.



**Wykres II-31. Wykres osypiska**

Projekcji badanych przypadków poddane zostaną punkty, które leżą na lewo od punktu zaznaczonego strzałką, nazwane osypiskiem czynnikowym, mającym największy wpływ na korelacje między czynnikami. Wartości po prawej nie uwzględniono w dalszej analizie ze względu na niskie wartości własne.

Wykres II-32 obrazuje projekcję badanych przypadków w przestrzeni dwóch czynników. Patrząc na wykres można stwierdzić, iż gatunek kawy Arabika został bardzo dobrze rozdzielony, widać wyraźne skupiska. Ich położenie na płaszczyźnie jest wyraźnie pogrupowane, tzn. pierwsza grupa to kawy z Brazylii, Kostaryki i Kolumbii. Druga grupa to kawy z Chin, Etiopii i Gwatemali.



**Wykres II-32. Projekcja przypadków na płaszczyźnie dwóch głównych składowych**

Natomiast kawy z gatunku Robusta stworzyły jedno skupisko, uniemożliwiając przyporządkowanie do poszczególnych klas. W związku z tym w dalszej części pracy przedstawiono wyniki analizy PCA tylko dla kaw z gatunku Robusta. Etapy tej analizy były zgodne z przeprowadzoną analizą dla wszystkich kaw.

Tak jak w analizie kaw o różnym stopniu , tak i w tym przypadku, kolejnym etapem metody PCA było wyznaczenie ładunków czynnikowych, zawartych w tabeli II-33.

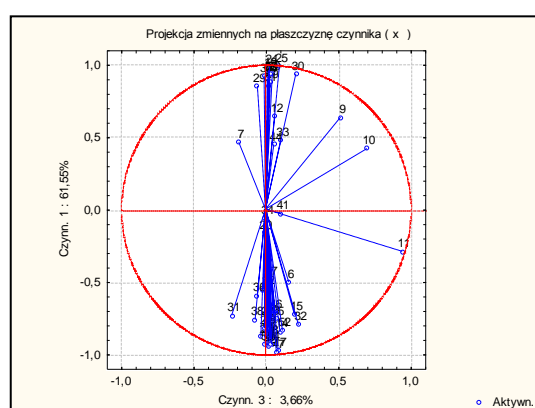
**Tabela II-33. Ładunki czynnikowe**

ZMIENNE	CZYNNIK 1	CZYNNIK 2	CZYNNIK 3
1	-0,889696	-0,361758	0,033357
2	-0,884354	-0,345949	-0,032233
3	-0,555254	0,446343	-0,014913
4	-0,915031	0,133338	0,027819
5	-0,933269	0,298840	0,043892
6	-0,504689	-0,198890	0,161580
7	0,460015	0,828479	-0,183716
8	-0,893673	-0,346234	0,053690

<b>9</b>	0,633563	0,555285	0,517104
<b>10</b>	0,417850	0,552608	0,700711
<b>11</b>	-0,290943	-0,055263	0,942262
<b>12</b>	0,644464	0,758922	0,064240
<b>13</b>	-0,752206	-0,653944	0,042435
<b>14</b>	-0,845887	-0,491236	0,099555
<b>15</b>	-0,727486	-0,523227	0,199814
<b>16</b>	0,901269	-0,412015	0,012660
<b>17</b>	-0,976074	0,121268	0,087894
<b>18</b>	0,934346	-0,351942	0,020694
<b>19</b>	0,959448	-0,273792	0,021395
<b>20</b>	-0,164646	0,984975	-0,012394
<b>21</b>	-0,876682	-0,479230	0,005736
<b>22</b>	-0,547088	-0,833601	0,007071
<b>23</b>	0,925386	-0,358930	0,023311
<b>24</b>	0,982280	-0,177638	0,027646
<b>25</b>	0,986359	-0,038974	0,096213
<b>26</b>	-0,848225	0,519233	0,011371
<b>27</b>	-0,820356	0,569468	-0,007837
<b>28</b>	-0,757823	-0,647653	0,000503
<b>29</b>	0,850211	-0,272535	-0,055769
<b>30</b>	0,933041	-0,012955	0,209648
<b>31</b>	-0,733364	0,567346	-0,233374
<b>32</b>	-0,799005	-0,471531	0,227803
<b>33</b>	0,477203	-0,866130	0,105112
<b>34</b>	-0,065540	0,982014	-0,000304
<b>35</b>	-0,758551	-0,634074	0,071347
<b>36</b>	-0,596544	0,714263	-0,055966
<b>37</b>	-0,484861	-0,857577	0,026406
<b>38</b>	-0,761777	-0,115363	-0,071590
<b>39</b>	0,918698	-0,287802	-0,009647
<b>40</b>	0,917835	-0,393068	0,021781
<b>41</b>	-0,029720	0,983567	0,106482
<b>42</b>	-0,952338	-0,300569	0,017648
<b>43</b>	-0,763069	-0,644512	0,012548
<b>44</b>	0,443981	0,889938	0,056458
<b>45</b>	-0,861094	-0,485878	0,026420
<b>46</b>	-0,711350	0,694603	0,058303
<b>47</b>	-0,986477	0,086620	0,074877
<b>48</b>	-0,817227	-0,573780	0,014528
<b>49</b>	0,873444	-0,470145	0,033118
<b>50</b>	0,932393	-0,336137	0,047425
<b>51</b>	0,857190	-0,507051	0,020317

<b>52</b>	-0,836222	0,375741	0,117128
<b>53</b>	0,932960	-0,352848	0,029211
<b>54</b>	-0,933408	0,334817	0,041106
<b>55</b>	-0,935501	0,349024	-0,001957

Tabela pokazuje następujące korelacje. Czynniki pierwsze silnie koreluje ze zmiennymi 4, 5, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 30, 40, 42, 50, 53. Czynniki drugie ze zmiennymi 20, 34 i 41. Natomiast czynniki trzeci tylko ze zmienną 11. Odzwierciedleniem graficznym tych korelacji jest wykres koła jednostkowego (wykres II-33)



**Wykres II-33. Projekcja zmiennych na płaszczyźnie dwóch składowych**

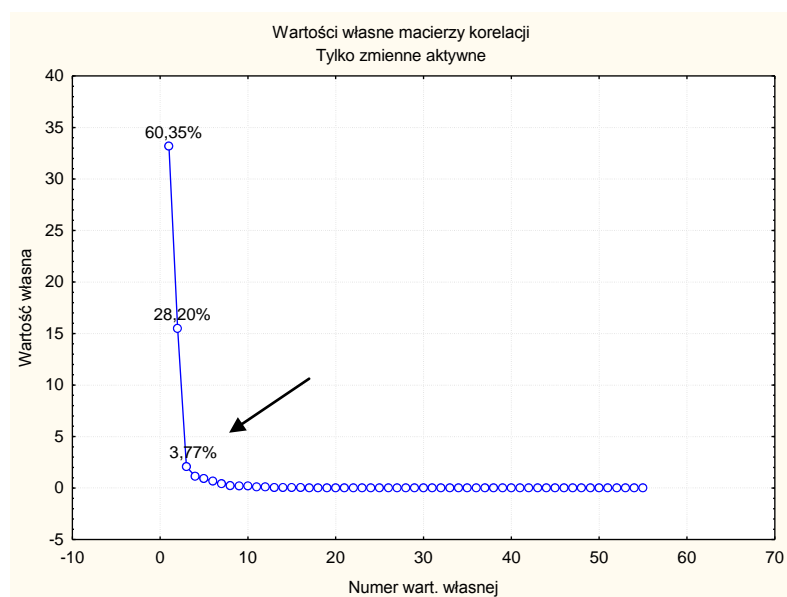
- Analiza PCA dla kaw z gatunku Robusta

Kolejne etapy analizy były identyczne jak w analizie kaw o średni stopniu upalenia. Po standaryzacji danych utworzono macierz korelacji, wyznaczając wartości własne macierzy korelacji, co przedstawia tabela II-34.

**Tabela II-34. Wartości własne**

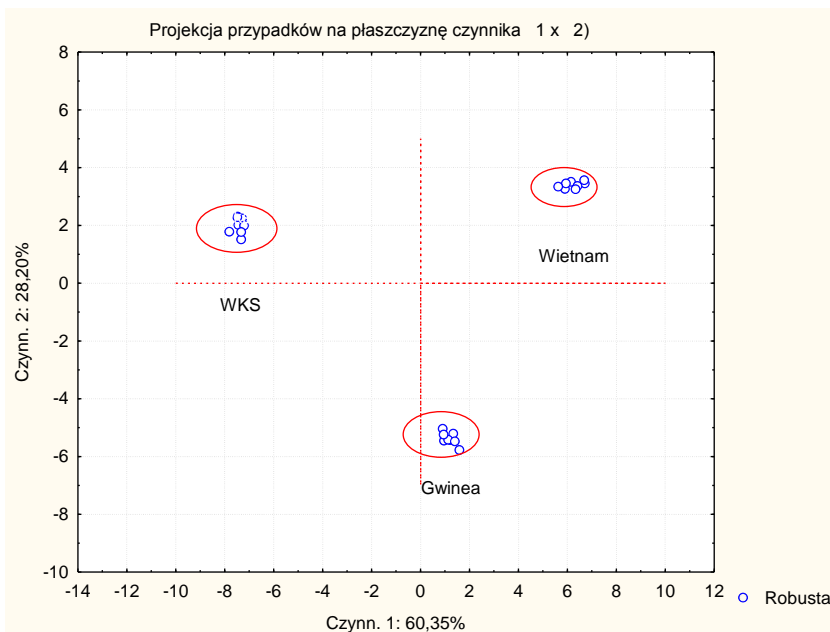
Zmienna	Wartość własna	% całkowitej wariancji	Skumulowana wartość własna	Skumulowany % wartości własnej
<b>1</b>	<b>33,19124</b>	<b>60,34772</b>	<b>33,19124</b>	<b>60,3477</b>
<b>2</b>	<b>15,50754</b>	<b>28,19552</b>	<b>48,69878</b>	<b>88,5432</b>
<b>3</b>	<b>2,07206</b>	<b>3,76739</b>	<b>50,77084</b>	<b>92,3106</b>

Do dalszej analizy zostały wybrane trzy główne składowe, których wartości były następujące: wartość własna pierwszej głównej składowej wynosi 33,19124, co stanowi 60,35% całkowitej wariancji, drugiej składowej głównej 15,50754, co opisuje 28,19552 % całkowitej wariancji. Trzecia główna składowa wybrana do dalszej analizy ma wartość własną 2,07, co opisuje 3,76 %. Powyższe trzy wartości są bardzo zbliżone do wartości opisujących kawy z gatunku Arabica i Robusta analizowane łącznie. Istotność głównych składowych została przedstawiona na wykresie osypiska (wykres II-34)



**Wykres II-34. Wykres osypiska**

W dalszej analizie uwzględniono tylko punkty z lewej strony wykresu.



**Wykres II-35. Projekcja przypadków na płaszczyźnie dwóch składowych głównych**

Powyższy wykres pokazuje zdecydowany podział kaw z gatunku Robusta. Klasy nie nakładają się wzajemnie, są dobrze określone i odpowiadają poszczególnym kawom.

Ładunki czynnikowe zawarte są w tabeli II-35. Wynika z niej, iż czynnik 1 jest skorelowany z następującymi zmiennymi: 5, 6, 9, 18, 19, 20, 24, 25, 34, 40, 41, 48, 54 i 55. Drugi czynnik ze zmiennymi 35 i 42, natomiast trzeci czynnik tylko ze zmienną 12.

**Tabela II-35. Ładunki czynnikowe**

ZMIENNE	CZYNNIK 1	CZYNNIK 2	CZYNNIK 3
1	0,464345	-0,038177	-0,310297
2	0,895021	0,346098	-0,016795
3	0,889630	0,330163	0,051970
4	0,545884	-0,456285	0,054914
5	0,912019	-0,149701	-0,003838
6	0,927780	-0,315443	-0,030895
7	0,506419	0,190026	-0,113075
8	-0,474536	-0,820197	0,173925
9	0,900343	0,330172	-0,054465
10	-0,641741	-0,544352	-0,511541
11	-0,424999	-0,545683	-0,701544
12	0,294829	0,049502	-0,935209
13	-0,657669	-0,747428	-0,063736
14	0,763874	0,640478	-0,040449
15	0,855891	0,475900	-0,108848



16	0,736144	0,510542	-0,189538
17	-0,893564	0,427867	-0,017158
18	0,973587	-0,138446	-0,079598
19	-0,927819	0,368379	-0,023808
20	-0,954414	0,290706	-0,023341
21	0,146897	-0,987661	0,016319
22	0,884921	0,463645	-0,001452
23	0,561504	0,823789	-0,000728
24	-0,918923	0,375239	-0,022560
25	-0,978966	0,194969	-0,028766
26	-0,985388	0,056364	-0,096312
27	0,838924	-0,534136	-0,009577
28	0,809978	-0,583846	0,012187
29	0,768870	0,634206	0,004810
30	-0,846057	0,287756	0,062495
31	-0,932145	0,029364	-0,210359
32	0,723498	-0,580244	0,219534
33	0,807829	0,457289	-0,226475
34	-0,462045	0,874424	-0,097681
35	0,047492	-0,982847	0,007322
36	0,769713	0,620581	-0,067849
37	0,582904	-0,724595	0,066936
38	0,500274	0,848838	-0,030047
39	0,765273	0,101345	0,053748
40	-0,913694	0,304107	0,011781
41	-0,910515	0,409188	-0,025930
42	0,011974	-0,983888	-0,096004
43	0,957229	0,283725	-0,010953
44	0,774455	0,630894	-0,011725
45	-0,459670	-0,881914	-0,054898
46	0,869678	0,470569	-0,022779
47	0,699021	-0,707038	-0,055544
48	0,984848	-0,104042	-0,070933
49	0,827378	0,559223	-0,014221
50	-0,864064	0,485372	-0,046047
51	-0,925285	0,352393	-0,060415
52	-0,847814	0,522093	-0,024469
53	0,831692	-0,390684	-0,142177
54	-0,926259	0,369222	-0,033963
55	0,927866	-0,351310	-0,044815

Podsumowując drugi etap badań należy stwierdzić zasadność użycia metody PCA do klasyfikacji kaw o różnym gatunku, stopniu palenia, pochodzeniu. Próbkki kaw zostały dobrze rozdzielone i przyporządkowane do poszczególnych klas.

### 4.3. Etap trzeci - badania właściwe

Trzeci etap to badania właściwe obejmujące serię 6 badań w czasie 1 roku. Badaniom poddano 4 różne kawy mielone: Astra, Marago, Jacobs Krönung i Jacobs Balance. Dla wszystkich kaw oznaczono wyróżniki fizykochemiczne. Ponadto przeprowadzona została analiza związków lotnych przy użyciu chromatografu gazowego i równolegle prowadzono badania na elektronicznym nosie.

Oprócz tego dla wszystkich kaw dokonano analizy zawartości kofeiny od zależności od metody zaparzania naparu. Wykorzystano trzy metody: zwykłą, ciśnieniową i filtracyjną.

#### 4.3.1. Charakterystyka kaw świeżych mielonych na podstawie wyróżników jakościowych

Charakterystyki kaw dokonano na podstawie oznaczenia standardowych wyróżników fizykochemicznych: wilgotności, kwasowości, ekstraktywności, pH, popiołu ogólny, popiołu nierozpuszczalnego w 10 % HCl (tabele II-36-II-41).

**Tabela II-36. Zawartość wilgotności w kawach świeżych**

KAWA	WILGOTNOŚĆ % *
ASTRA	5,08±0,05
ASTRA MARAGO	4,47±0,13
JACOBS KRÖNUNG	6,30±0,07
JACOBS BALANCE	5,06±0,09

\*wartości średnie, odchylenie standardowe

**Tabela II-37. Kwasowość w kawach świeżych**

KAWA	KWASOWOŚĆ °SH *
ASTRA	12,78±0,04
ASTRA MARAGO	11,80±0,09
JACOBS KRÖNUNG	14,51±0,03
JACOBS BALANCE	10,16±0,12

\*wartości średnie, odchylenie standardowe

**Tabela II-38. Zawartość wyciągu wodnego w kawach świeżych**

<b>KAWA</b>	<b>EKSTRAKTYWNOŚĆ % *</b>
ASTRA	26,78±0,03
ASTRA MARAGO	27,30±0,06
JACOBS KRÖNUNG	27,28±0,09
JACOBS BALANCE	25,38±0,12

\*wartości średnie, odchylenie standardowe

**Tabela II-39. pH kaw świeżych**

<b>KAWA</b>	<b>pH *</b>
ASTRA	5,34±0,01
ASTRA MARAGO	5,39±0,02
JACOBS KRÖNUNG	5,93±0,01
JACOBS BALANCE	5,94±0,005

\*wartości średnie, odchylenie standardowe

**Tabela II-40. Zawartość popiołu ogólnego**

<b>KAWA</b>	<b>Popiół ogólny % *</b>
ASTRA	4,89±0,05
ASTRA MARAGO	4,69±0,07
JACOBS KRÖNUNG	4,37±0,06
JACOBS BALANCE	4,21±0,16

\*wartości średnie, odchylenie standardowe

**Tabela II-41. Zawartość popiołu nierozpuszczalnego w 10 % HCl**

<b>KAWA</b>	<b>Popiół nierozpuszczalny % *</b>
ASTRA	0,5361±0,12
ASTRA MARAGO	0,5431±0,08
JACOBS KRÖNUNG	0,5736±0,14
JACOBS BALANCE	0,1445±0,03

\*wartości średnie, odchylenie standardowe

Przeprowadzona analiza wyróżników fizykochemicznych pokazuje różnice pomiędzy badanymi kawami. Zawartość wilgotności dla kaw świeżych wynosiła odpowiednio dla kawy

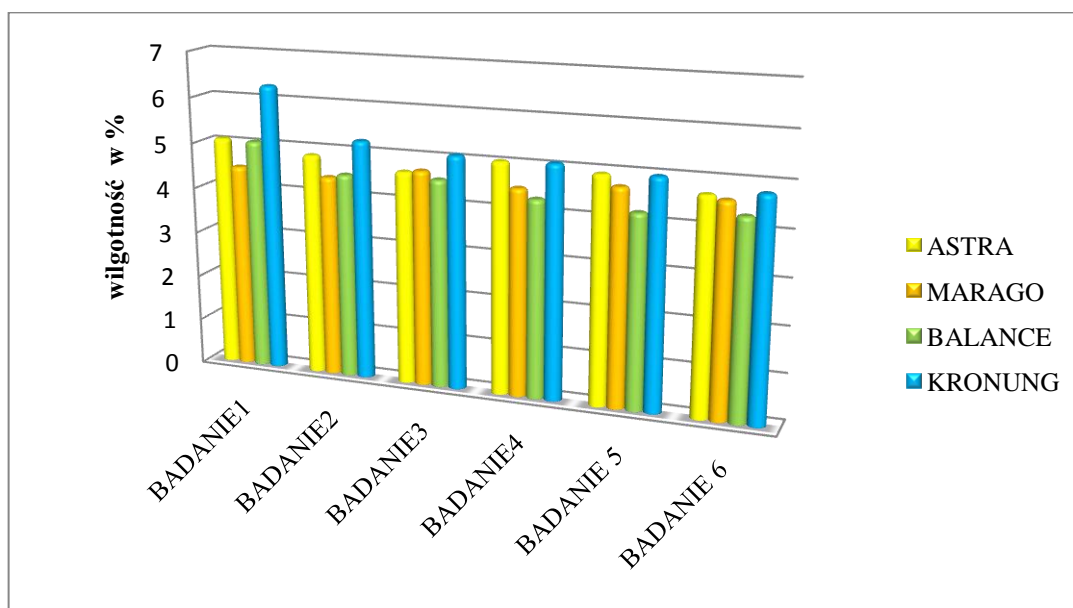
Astra 5,08 %, dla Astry Marago 4,47 %, dla Jacobs Kronung 6,30 %, a dla Jacobs Balance 5,06 %. Wartość wyciągu wodnego kształtowała się na następującym poziomie 26,78 % Astra, 27,30 % Astra Marago, 27,28 % Jacobs Kronung, 25,38 % Jacobs Balance.

Kwasowość kaw utrzymywała się w granicach od 10,16<sup>0</sup> dla Jacobs Balance, 11,80<sup>9</sup> dla Astry Marago, 12,78 dla Astry, do 14,51<sup>0</sup> SH dla Jacobs Kronung. pH kaw wynosiło dla Astry 5,34, dla Astry Marago 5,39, dla Jacobs Kronung 5,93 i w przypadku Jacobs Balance 5,94.

#### 4.3.1.1. Ocena zmian badanych parametrów fizykochemicznych w zależności od czasu przechowywania

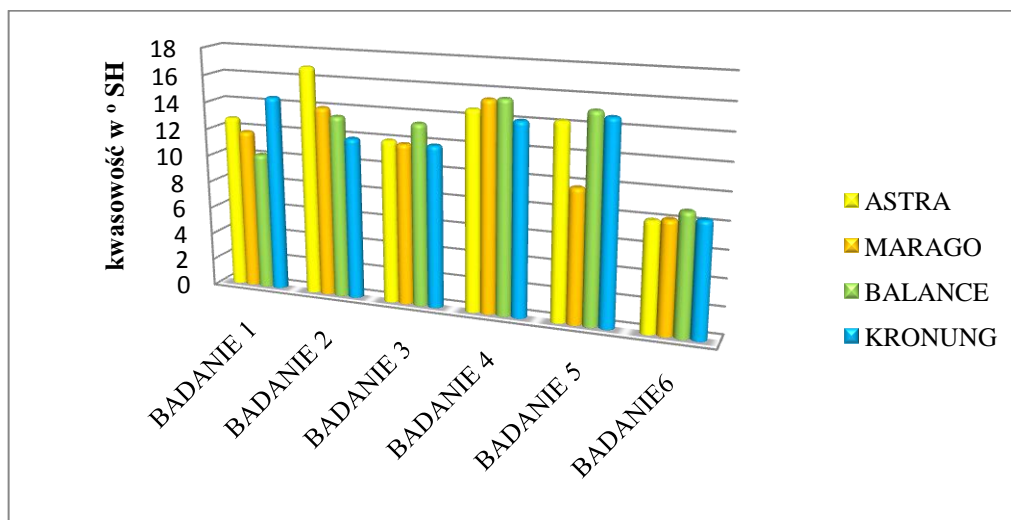
Przechowywanie przez rok badanych kaw miało na celu określenie wpływu czasu przechowywania na zmiany parametrów fizykochemicznych. Termin ważności Jacobs Kronung i Balance wykraczał poza zakres czasowy badań, natomiast Astra i Astra Marago podczas ostatniej serii badań nie były przeznaczone do spożycia. Dla kaw przechowywanych nie zbadano zawartości popiołu ogólnego i popiołu nierozpuszczalnego w HCl. Pierwsze trzy badania przeprowadzone zostały w odstępach jednego miesiąca (badanie 1, 2, 3), kolejne po dwóch miesiącach (badanie 4), a ostatnie dwa po trzech (badanie 5) i czterech miesiącach (badanie 6).

Wyróżniki fizykochemiczne zmieniały się w zależności od czasu przechowywania. Graficzną ilustracją wyróżników są wykresy II-36 do II-39.



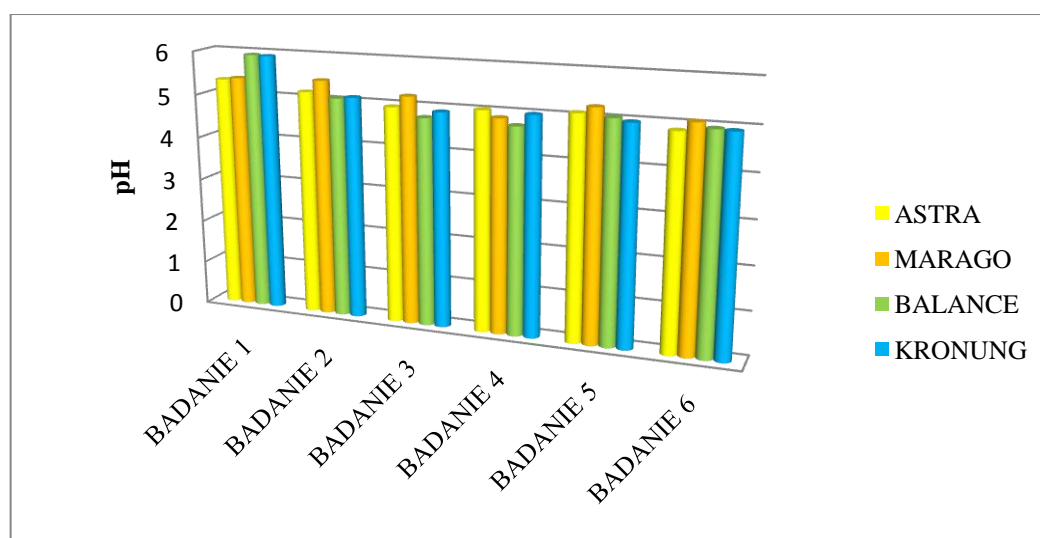
Wykres II-36. Zmiany zawartości wilgotności w kawach przechowywanych

Porównując pierwszą i ostatnią serię badań widać spadek wilgotności dla trzech kaw. Tylko dla kawy Astra Marago obserwuje się niewielki wzrost wilgotności w ostatniej serii. W czasie kolejnych serii zauważalne są wzrosty i spadki wilgotności dla poszczególnych kaw. Kawa Jacobs Krönung wykazuje obniżenie wilgotności wraz z upływem czasu.



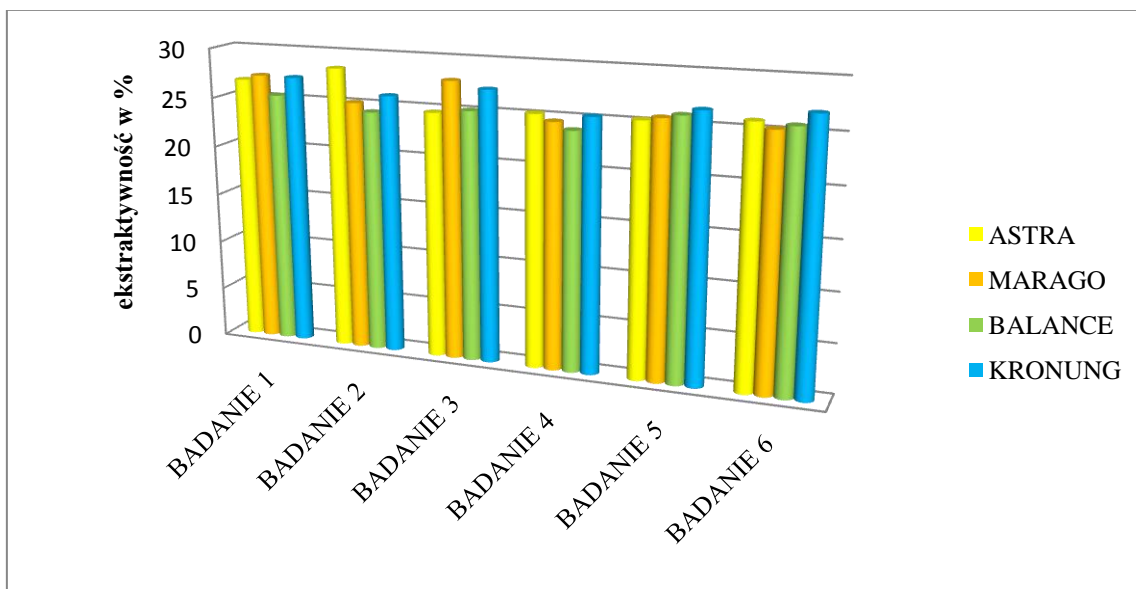
**Wykres II-37. Zmiany zawartości kwasowości w kawach przechowywanych**

Wykres przedstawia wyraźne zróżnicowanie kwasowości dla poszczególnych kaw. Choć porównując wartości wyjściowe z pierwszego miesiąca badań do ostatniego to widać zdecydowany spadek kwasowości kaw, utrzymujący się na jednym poziomie dla wszystkich kaw ok. 8<sup>0</sup>SH. Wynik ten odbiega od wartości podawanej w literaturze, która wynosi 16<sup>0</sup>SH.



**Wykres II-38. Zmiany pH w kawach przechowywanych**

Z wykresu wynika, iż pH kawy Jacobs Kronung i Balance kształtuje się na podobnym poziomie, a mianowicie w pierwszej serii badań 5,94 i 5,96, w drugiej 5,07 i 5,11, w ostatniej serii 4,96 i 4,94. Tak wysokie pH powyższych kaw świeżych może wskazywać na to, iż jest to mieszanka kaw Arabiki i Robusty lub też sama Robusta. Kawy Astra i Astra Marago cechuje niższe pH w pierwszej serii badań.



**Wykres II-39. Zmiany zawartości wyciągu wodnego w kawach przechowywanych**

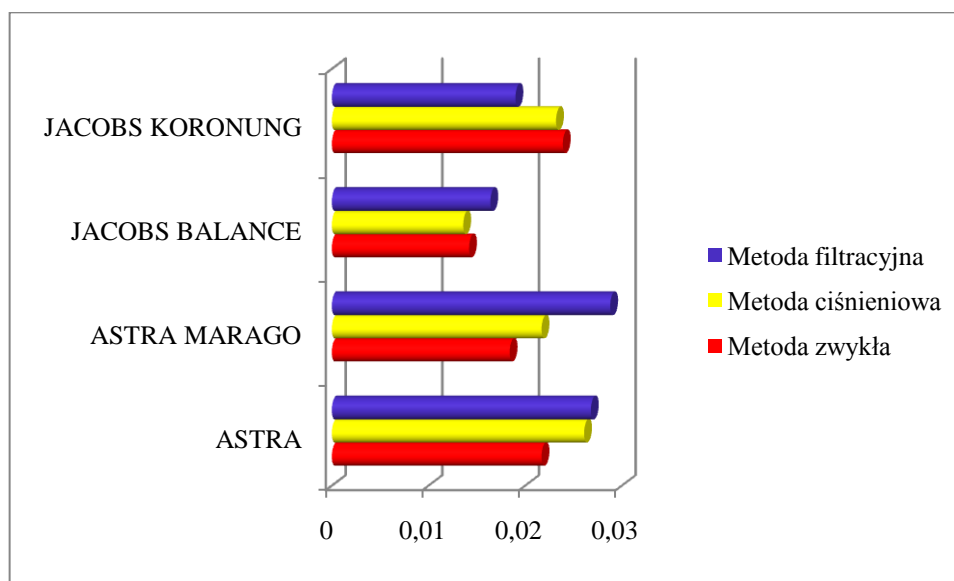
Wg danych literaturowych zawartość ekstraktu wodnego powinna osiągać przeciętnie 23 %. Patrząc na wykres należy zauważyć, że ekstraktywność wszystkich kaw w czasie sześciu serii badań przekracza tę wartość o 2-3 %. Dokonując porównania pierwszej serii badań i ostatniej widać niewielki spadek ekstraktywności dla wszystkich kaw.

#### **4.3.2. Zawartość kofeiny w naparach kawowych w zależności od sposobu zaparzania**

Analizując poniższy wykres można stwierdzić, iż istnieje zależność pomiędzy sposobem zaparzania kawy a zawartością w niej kofeiny. Ponadto należy zauważyć, iż zawartość kofeiny w naparze kawy Jacobs Balance jest najniższa spośród badanych kaw, co potwierdzałoby informacje zawarte na opakowaniu kawy, mówiące o obniżonej zawartości kofeiny.

Napary przyrządzone metodą zwykłą wykazują niższą zawartość kofeiny w przypadku kaw Astra i Astra Marago. Najwyższą zawartość kofeiny dla tych kaw obserwuje się w naparach

przygotowanych metodą filtracyjną, utrzymuje się ona na tym samym poziomie dla obu kaw 0,0268 i 0,0288. Inaczej rozkłada się zawartość kofeiny w przypadku kawy Jacobs Kronung, otóż w naparze przygotowanym metodą filtracyjną zawartość kofeiny jest najniższa 0,019, natomiast dla metody zwykłej najwyższa 0,0239. Napar z kawy Jacobs Balance parzony metodą filtracyjną zawiera 0,0164 kofeiny, natomiast najniższa zawartość kofeiny jest widoczna w naparze przygotowanym metodą ciśnieniową 0,0136, co stanowi wyjątek w porównaniu z pozostałymi kawami.



**Wykres II-40. Zmiany zawartości kofeiny w zależności od sposobu zaparzenia**

#### **4.3.3.1. Ocena zmian zawartości związków lotnych w zależności od czasu przechowywania**

Analizy ilościowej związków lotnych kawy dokonano podczas sześciu badań przez okres jednego roku. Pierwsze trzy badania przeprowadzone zostały w odstępach jednego miesiąca (badanie 1, 2, 3), kolejne po dwóch miesiącach (badanie 4), a ostatnie dwa po trzech badanie 5) i czterech miesiącach (badanie 6).

Badaniom poddano cztery różne kawy mielone, termin przydatności dwóch z nich wykraczał poza zakres czasowy analiz. Dla każdej z kaw podczas jednego badania sporządzono po 12 próbek – łącznie 48 prób. Otrzymano wyniki w postaci chromatogramów z oznaczonymi pikami, ich polem powierzchni i czasem retencji. W każdej serii badań można było zaobserwować różną liczbę pików każdej z kaw. W pierwszej serii około 90 pików, a w ostatniej około 120. Do dalszych analiz wybrano 19 pików najbardziej

reprezentatywnych, najlepiej rozdzielonych, uszeregowanych wg czasu retencji (przykładowe chromatografy dla czterech kaw umieszczone zostały w Aneksie). Należy tutaj dodać, iż wybór 19 najwyższych pików nie był przypadkowy, obliczenia metodami statystyki wielowymiarowej (PCA) dokonane w oparciu o wszystkie piki chromatograficzne dały gorsze efekty – klastery otrzymane dla różnych kaw pokrywały się częściowo. Inaczej mówiąc, nakładające się klasy nie pozwoliły na rozróżnienie kawy w zależności od okresu przechowywania. Prawdopodobnie „tło” chromatogramów (patrz Aneks) zawiera pewną ilość pików przypadkowych, nakładających się na piki pochodzące od związków lotnych kawy. Zjawisko to powoduje błędne wybranie pików, które poddano analizie statystycznej. Natomiast interferencja pików przypadkowych, pochodzących od tzw. szumów aparatury, z pikami o dużej powierzchni, w bardzo małym stopniu wpływa na rejestrowany impuls elektryczny.

#### **4.3.3.2. Zastosowanie metody PCA do charakterystyki kawy – etap trzeci**

Przy użyciu programu „STATISTICA” dokonano klasyfikacji kaw w oparciu o Analizę Głównych Składowych dla:

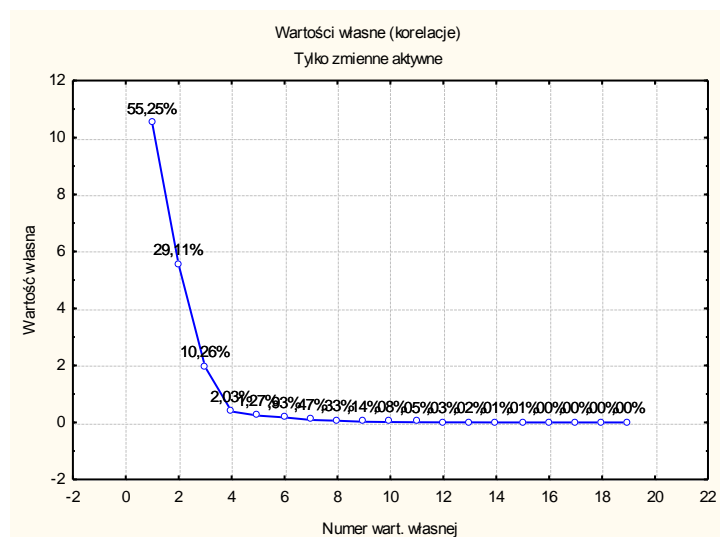
- wszystkich kaw razem – kawy świeże - badanie 1;
- wszystkich kaw razem – kawy przechowywane - badanie 6;
- każdej kawy z osobna – sześć kolejnych badań.

Przed wykonaniem analizy wszystkie dane poddane zostały standaryzacji, dzięki czemu wariancja każdej zmiennej sprowadzona została do wspólnej wartości równej jeden.

##### **4.3.3.2.1. Klasyfikacja czterech badanych kaw świeżych**

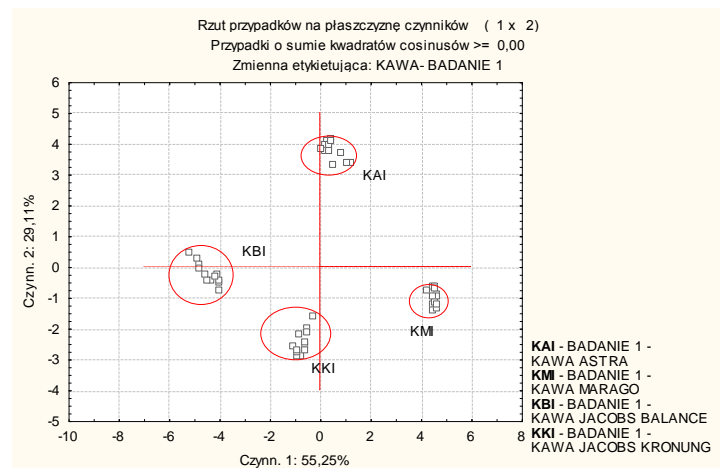
Wartość własna dla pierwszego czynnika wynosi 10,49 i objaśnia 55,25% całkowitej wariancji. Kolejny czynnik o wartości własnej 5,53 wyjaśnia 29,11%, natomiast trzeci czynnik objaśnia 10,26% całkowitej wariancji. Pierwsze trzy czynniki objaśniają prawie 95% całkowitej wariancji, co przedstawione jest na poniższym wykresie osypiska.





**Wykres II-41. Wykres osypiska**

Poniższy wykres przedstawia klasy poszczególnych kaw świeżych w badaniu 1. Z wykresu wynika, iż każda z badanych kaw jest dobrze określona, co pozwala na jednoznaczne przyporządkowanie każdego punktu do jednej z istniejących klas. Klasy te nie nakładają się nawzajem. Dzięki czemu można stwierdzić, iż kawy różnią się między sobą.



**Wykres II-42. Rzut przypadków na płaszczyznę czynników 1 i 2**

Poniższa tabela pozwala na stwierdzenie, czy istnieją korelacje pomiędzy czynnikami a zmiennymi, czyli pikami.

**Tabela II-42. Ładunki czynnikowe**

Zmienna	Czynn. 1	Czynn. 2	Czynn. 3
1	<b>-0,971735</b>	-0,148931	-0,136411
2	-0,961715	0,025932	-0,119255
3	0,323410	0,850744	0,382760
4	<b>-0,977721</b>	0,142317	0,137495
5	-0,789013	0,361151	0,464403
6	-0,902061	0,335255	0,252523
7	0,330266	0,637004	0,453229
8	0,694229	-0,443095	-0,502222
9	-0,416885	-0,795212	0,423202
10	0,169873	<b>0,966152</b>	-0,114764
11	-0,476902	-0,771484	0,409761
12	<b>-0,925294</b>	0,353588	-0,048816
13	<b>-0,982143</b>	-0,146752	0,039280
14	-0,444742	-0,773816	0,280783
15	-0,388310	<b>0,907663</b>	-0,027965
16	<b>-0,991328</b>	0,040853	-0,053329
17	-0,923746	-0,052491	-0,329726
18	-0,697056	0,425709	-0,342139
19	-0,786423	-0,057690	-0,584168

Z powyższej tabeli wynika, iż najsilniej skorelowany z pikami jest czynnik pierwszy, przede wszystkim z pikami nr 1,4,12,13 i 16. Drugi czynnik najsilniej koreluje się z pikami 10 i 15. Trzeci czynnik nie wykazuje korelacji z żadną ze zmiennych.

Z przeprowadzonej analizy wynika, iż możliwe jest sklasyfikowanie kaw pod względem związków lotnych dla mieszanek kaw mielonych.

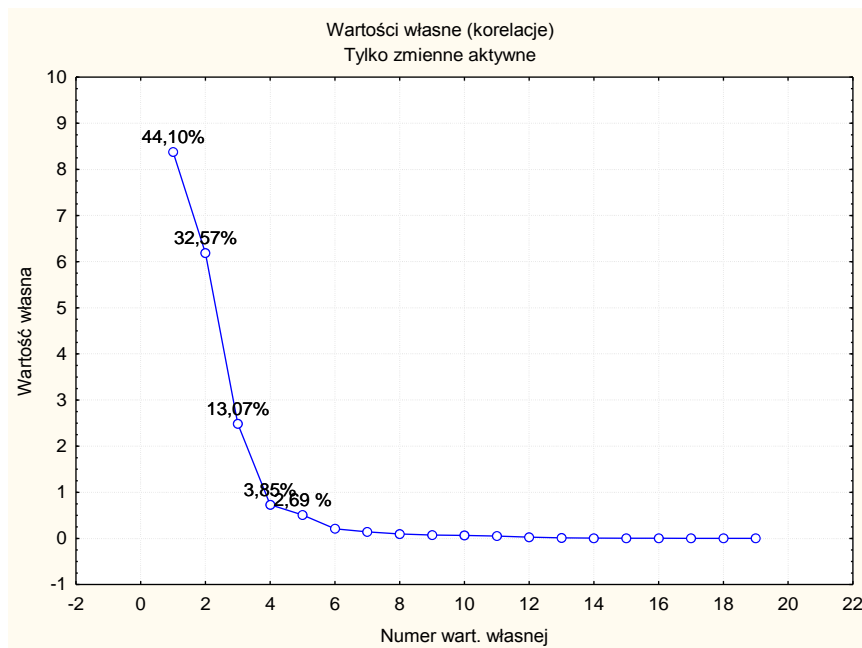
#### **4.3.3.2.2. Klasyfikacja czterech badanych kaw przechowywanych**

Kolejna analiza miała na celu sklasyfikowanie kaw po rocznym przechowywaniu. Poniższa tabela przedstawia wartości własne macierzy korelacji i pokrewne statystyki (PCA).

**Tabela II-43. Wartości własne**

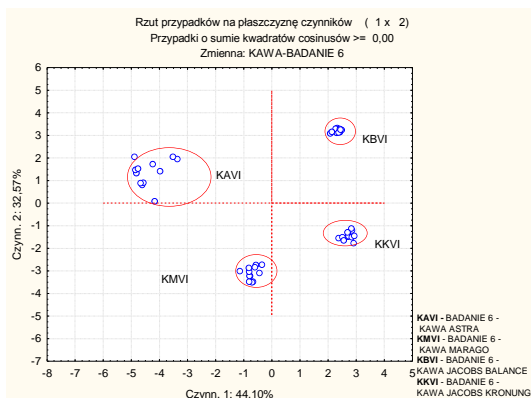
Zmienna	Wartość wł	% ogółu - Warianc.	Skumul. - Wartość wł	Skumul. - %
1	8,378804	44,09897	8,37880	44,0990
2	6,187947	32,56814	14,56675	76,6671
3	2,483599	13,07157	17,05035	89,7387
4	0,732110	3,85321	17,78246	93,5919

Z powyższej tabeli wynika, iż wartość własna pierwszego czynnika wynosi 8,37, co stanowi 44,10% całkowitej wariacji. Druga główna składowa o wartości własnej 6,187 objaśnia 32,57% całkowitej wariacji. Natomiast wartość własna trzeciej składowej wynosi 2,48, co wyjaśnia 13,07% całkowitej wariacji. Cztery pierwsze czynniki łącznie objaśniają 93,59% ogólnej wariacji. Kolejne czynniki wykazują niską wartość własną, poniżej jedności. Ilustracją wartości własnych jest wykres osypiska (wykres II-43)



**Wykres II-43. Wykres osypiska**

Poniższy wykres zbudowany na płaszczyźnie dwóch osi głównych składowych pozwolił na sklasyfikowanie kaw przechowywanych rok.



#### Wykres II-44. Projekcja przypadków na płaszczyznę dwóch głównych składowych

Jak wynika z wykresu, kawy zostały rozróżnione bardzo dobrze. Klasy nie nakładają się na siebie, a najbardziej jednorodną jest kawa Balance.

#### 4.3.3.2.3. Klasyfikacja kawy Astra na podstawie sześciu kolejnych badań – kawy świeże i przechowywane

Przeprowadzona analiza danych dotycząca 6 badań kawy Astra wykazała, iż 4 pierwsze czynniki odpowiadają najwyższej wartości własnej. A mianowicie, pierwszy czynnik, którego wartość własna wynosi 10,37, odpowiada za 54,58 % ogółu wariacji. Kolejny przy wartości własnej 2,92 stanowi 15,40 %. Natomiast trzeci czynnik wykazuje podobne wartości jak drugi czynnik, tzn. na poziomie 2,68, co określa 14,04 %. Ostatnim istotnym czynnikiem brany pod uwagę jest czynnik o wartości własnej 1,68, stanowiącym 8,87 %. Wszystkie cztery czynniki opisują 92,9028 % wariacji.

**Tabela II-44. Wartości własne**

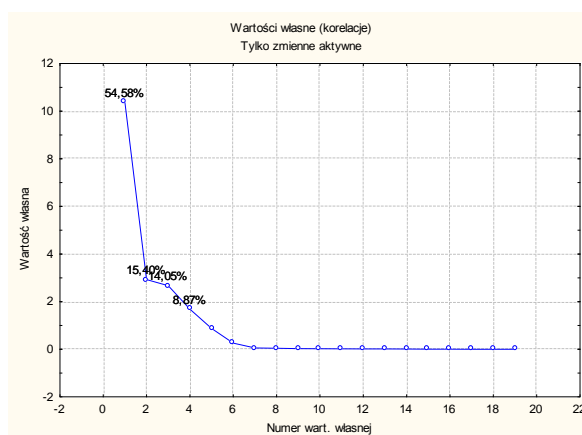
	Wartość wł	% ogółu - Warianc.	Skumul. - Wartość wł	Skumul. - %
1	10,37096	54,58399	10,37096	54,5840
2	2,92624	15,40129	13,29720	69,9853
3	2,66883	14,04648	15,96603	84,0318
4	1,68551	8,87108	17,65154	92,9028

Kolejna tabela mówi o korelacjach pomiędzy zmiennymi (pikami) i czynnikami. Wynika z niej, iż najbardziej koreluje się z danymi czynnik pierwszy, bo aż z pięcioma pikami 1, 8, 13, 16, 19. Drugi i czwarty nie wykazują wysokich korelacji z pikami, natomiast trzeci najwyższą korelację wykazuje przy pik 3.

**Tabela II-45. Ładunki czynnikowe**

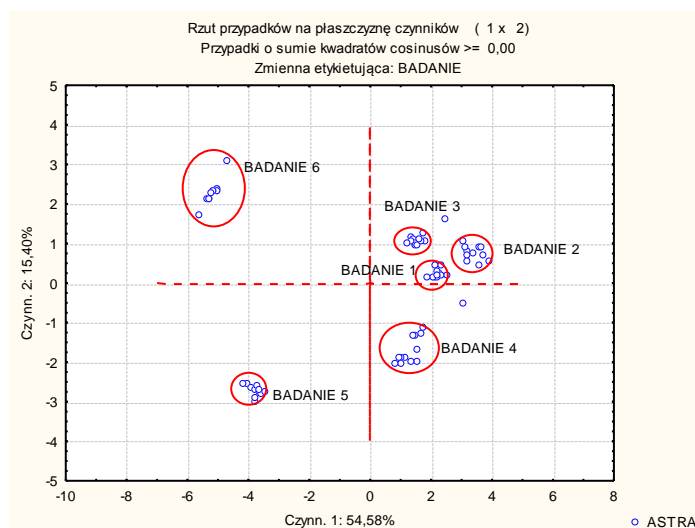
	<b>Czynn. 1</b>	<b>Czynn. 2</b>	<b>Czynn. 3</b>	<b>Czynn. 4</b>
<b>1</b>	<b>0,977836</b>	0,062518	0,035554	-0,154607
<b>2</b>	0,618826	0,172998	-0,608781	0,376797
<b>3</b>	0,290643	-0,191893	<b>0,914915</b>	-0,073186
<b>4</b>	0,642472	0,084751	-0,662805	-0,170303
<b>5</b>	0,017157	-0,689717	-0,482699	-0,460452
<b>6</b>	0,985075	-0,134682	-0,030327	0,010608
<b>7</b>	0,361126	-0,669389	-0,423959	0,462938
<b>8</b>	<b>0,909185</b>	-0,223917	-0,069764	-0,313844
<b>9</b>	0,815701	-0,454504	-0,134380	-0,005688
<b>10</b>	0,830788	0,330541	0,231412	-0,192875
<b>11</b>	0,938544	-0,304895	0,053366	0,017857
<b>12</b>	0,898952	0,262351	0,245831	-0,204548
<b>13</b>	<b>0,943448</b>	0,046709	0,221642	-0,091763
<b>14</b>	0,485857	0,794346	-0,156202	0,176562
<b>15</b>	0,495343	-0,217171	0,159488	0,779774
<b>16</b>	<b>0,946741</b>	-0,249393	0,136307	0,057249
<b>17</b>	0,599224	0,574376	0,000030	0,358467
<b>18</b>	-0,222405	-0,553167	0,557456	0,303730
<b>19</b>	<b>0,941267</b>	0,016862	0,197130	-0,096265

Graficzną ilustracją wartości własnych jest wykres osypiska przedstawiony niżej.



**Wykres II-44. Wykres osypiska**

Z kolejnego wykresu wynika, iż dane pochodzące z sześciu badań kawy Astra pozwoliły na pogrupowanie ich w wyodrębnione klasy. Jednakże można zaobserwować, że klasy określone mianem badań 1-3 umiejscowione są bardzo blisko siebie, nie nakładając się na siebie. Klasy nazwane – badaniem 5 i 6 są znacznie oddalone od pozostałych.



**Wykres II-45. Projektja przypadków na płaszczyźnie dwóch głównych składowych**

#### 4.3.3.2.4. Klasyfikacja kawy Marago na podstawie sześciu kolejnych badań – kawy świeże i przechowywane

Dane pochodzące z sześciu kolejnych badań dały następujące rezultaty. A mianowicie, pierwsze cztery czynniki odpowiadają najwyższej wartości własnej, wynoszącej ponad **91%**. Pierwszy czynnik o wartości własnej 7,8561 definiuje 41,34% ogólnej wariancji, drugi

czynnik objaśnia 4,22, co stanowi 22,21% ogólnej wariancji, trzeci czynnik 3,00, co odpowiada 15,80 % i czwarty czynnik o wartości własnej 2,27 opisuje 11,97% ogólnej wariancji.

**Tabela II-46. Wartości własne**

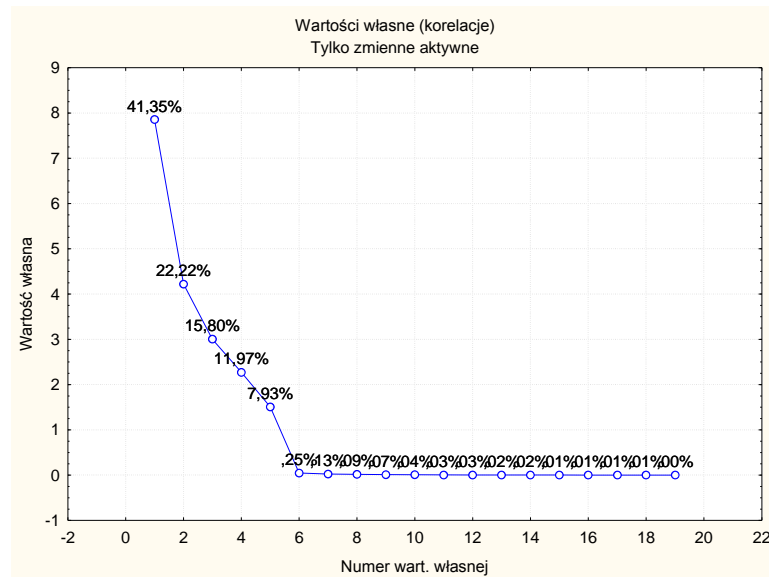
	<b>Wartość wł</b>	<b>% ogółu - Warianc.</b>	<b>Skumul. - Wartość wł</b>	<b>Skumul. - %</b>
<b>1</b>	<b>7,856170</b>	<b>41,34827</b>	<b>7,85617</b>	<b>41,3483</b>
<b>2</b>	<b>4,221449</b>	<b>22,21815</b>	<b>12,07762</b>	<b>63,5664</b>
<b>3</b>	<b>3,002588</b>	<b>15,80310</b>	<b>15,08021</b>	<b>79,3695</b>
<b>4</b>	<b>2,275189</b>	<b>11,97468</b>	<b>17,35540</b>	<b>91,3442</b>

W kolejnej tabeli zawarte są korelacje między zmiennymi (pikami) i czynnikami. Wynika z niej iż pierwszy czynnik najlepiej koreluje się ze zmiennymi 1, 11, 16, 17. Drugi czynnik nie wykazuje żadnych korelacji. Trzeci i czwarty tylko ze zmiennymi 18 i 5.

**Tabela II-47. Ładunki czynnikowe**

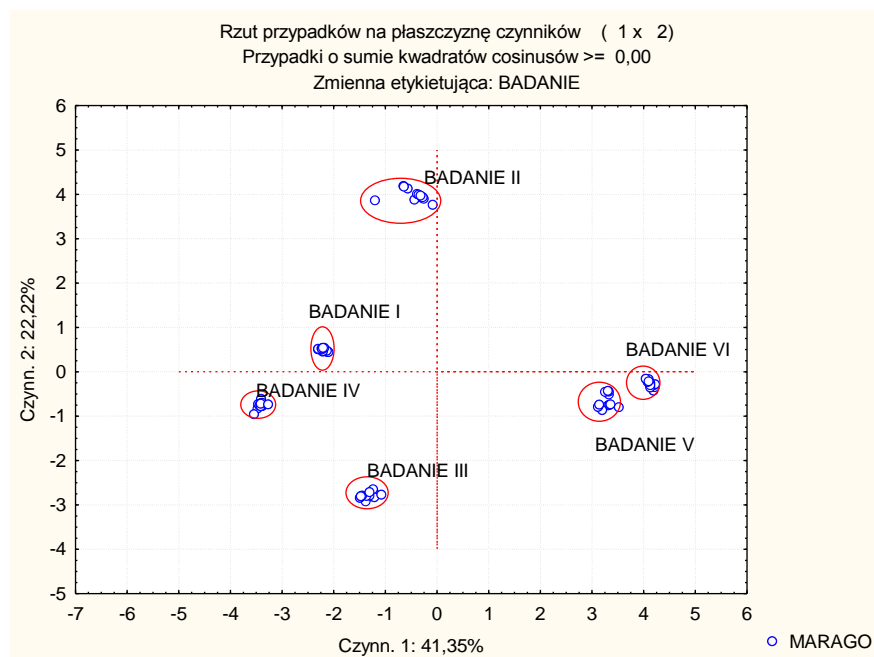
	<b>Czynn. 1</b>	<b>Czynn. 2</b>	<b>Czynn. 3</b>	<b>Czynn. 4</b>
<b>1</b>	<b>-0,914726</b>	0,210511	0,286327	0,144709
<b>2</b>	-0,352675	0,825330	0,242344	-0,003815
<b>3</b>	-0,796150	-0,545885	-0,005251	-0,241192
<b>4</b>	-0,614655	-0,759679	-0,176197	-0,083113
<b>5</b>	0,220032	-0,088895	0,414028	<b>-0,854551</b>
<b>6</b>	-0,886277	0,186942	0,378673	-0,170782
<b>7</b>	0,143635	-0,065202	-0,081083	-0,605002
<b>8</b>	-0,569123	0,684107	-0,178579	-0,394243
<b>9</b>	-0,283564	-0,470735	0,747860	0,364863
<b>10</b>	0,304862	0,829908	-0,063759	0,404802
<b>11</b>	<b>-0,921455</b>	-0,158429	0,216454	-0,176671
<b>12</b>	-0,590912	-0,643173	-0,455691	0,003037
<b>13</b>	-0,604787	0,608264	-0,433072	-0,245954
<b>14</b>	-0,833385	0,159872	-0,316211	0,390231
<b>15</b>	0,601430	0,044591	0,695895	-0,365239
<b>16</b>	<b>-0,935060</b>	0,132422	0,291075	-0,124439
<b>17</b>	<b>-0,979293</b>	0,052180	-0,101624	0,051217
<b>18</b>	0,272152	-0,234659	<b>-0,861254</b>	-0,313806
<b>19</b>	-0,062748	0,532723	-0,225912	-0,342500

Kolejny wykres przedstawia graficzną ilustrację wartości własnych.



**Wykres II-46. Wartość osypiska**

Wykres II-47 obrazuje utworzone klasy dla poszczególnych danych pochodzących z sześciu badań. Widać wyraźny ich rozdział, klasy nie nakładają się na siebie. Dlatego też można stwierdzić, iż podczas przechowywania kaw nastąpiły zmiany w zawartości związków lotnych, pozwalające na wyodrębnienie grup kaw o różnej starości.



**Wykres II-47. Rzut przypadków na płaszczyznę czynnika 1 i 2**



#### 4.3.3.2.5. Klasyfikacja kawy Jacobs Krönung na podstawie sześciu badań

Analogicznie jak w przypadku kawy Marago do dalszej analizy PCA wybrano cztery pierwsze główne składowe, które, jak pokazuje tabela II-48 definiuje prawie 91% ogólnej wariancji. Jeśli chodzi o poszczególne składowe wygląda to następująco: wartość własna pierwszej głównej składowej wynosi 7,80, co określa 41,1%, druga główna składowa o wartości własnej 3,99 opisuje 21,04% ogólnej wariancji, wartość własna trzeciej głównej składowej to 3,42 charakteryzuje 18,05% ogólnej wariancji i czwarta główna składowa o wartości własnej 2,03 stanowi 10,69% ogólnej wariancji.

**Tabela II-48. Wartości własne**

	Wartość wł	% ogółu - Warianc.	Skumul. - Wartość wł	Skumul. - %
<b>1</b>	<b>7,809933</b>	<b>41,10491</b>	<b>7,80993</b>	<b>41,1049</b>
<b>2</b>	<b>3,998855</b>	<b>21,04661</b>	<b>11,80879</b>	<b>62,1515</b>
<b>3</b>	<b>3,429630</b>	<b>18,05068</b>	<b>15,23842</b>	<b>80,2022</b>
<b>4</b>	<b>2,032137</b>	<b>10,69546</b>	<b>17,27055</b>	<b>90,8977</b>

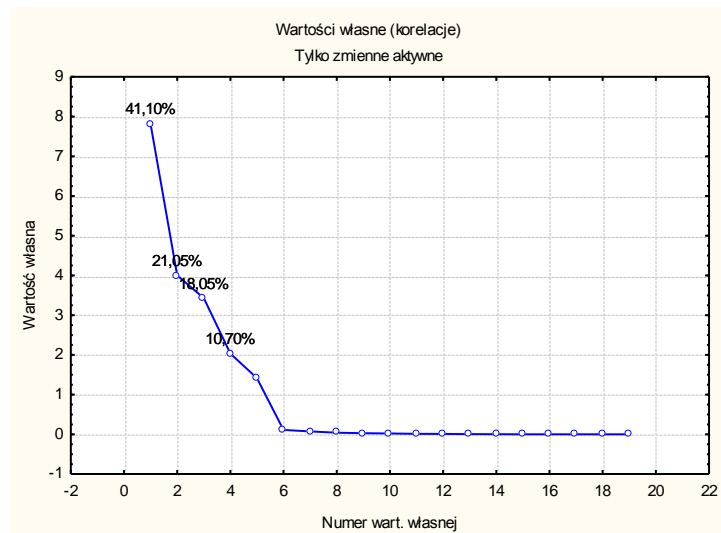
Kolejna tabela II-49 informuje o korelacjach zmiennych (pików) i czynników. Czynniki 1 wykazuje silną korelację ze zmiennymi 1, 8, 16, 17, a czynnik 2 ze zmiennymi 1, 5, 15. Czynniki 3 i 4 nie wykazują silnych korelacji z żadną ze zmiennych.

**Tabela II-49. Ładunki czynnikowe**

	Czynn. 1	Czynn. 2	Czynn. 3	Czynn. 4
<b>1</b>	<b>0,962292</b>	<b>0,086922</b>	-0,032377	0,115250
<b>2</b>	0,719977	0,035239	0,242885	-0,587259
<b>3</b>	0,306586	0,111261	-0,705276	0,622254
<b>4</b>	0,710241	0,415844	0,331360	-0,450798
<b>5</b>	-0,047871	<b>0,897928</b>	-0,240688	0,028006
<b>6</b>	<b>0,931029</b>	0,193419	-0,266539	0,121965
<b>7</b>	-0,094599	0,366205	-0,518709	-0,371268
<b>8</b>	<b>0,908218</b>	0,149295	-0,285943	0,150835
<b>9</b>	0,720144	-0,263853	-0,158052	-0,576406
<b>10</b>	0,669947	0,305674	0,592551	0,241992
<b>11</b>	0,572792	-0,262122	-0,769386	-0,067517
<b>12</b>	-0,105436	-0,555281	-0,738692	-0,221956
<b>13</b>	0,670723	-0,112760	0,550411	0,160303
<b>14</b>	0,554454	-0,601146	0,554665	0,020232
<b>15</b>	-0,144251	<b>0,910081</b>	0,132740	0,088503
<b>16</b>	<b>0,910126</b>	-0,199169	-0,315057	0,080196
<b>17</b>	<b>0,867973</b>	-0,421274	0,065856	0,140946
<b>18</b>	-0,623179	-0,687145	0,074946	-0,286933

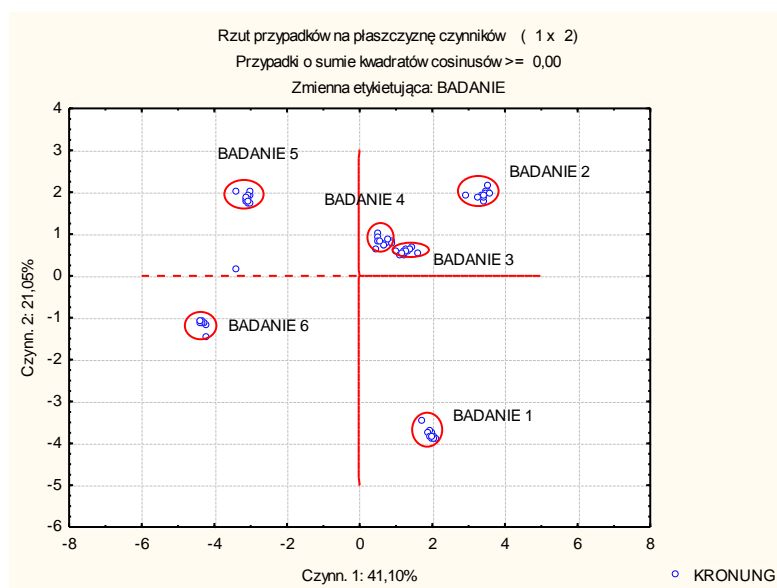
19	0,096991	0,610676	-0,177259	-0,565791
----	----------	----------	-----------	-----------

Ilustracją wartości własnych jest wykres osypiska (wykres II-48).



**Wykres II-48. Wykres osypiska**

Podsumowaniem analizy PCA kawy Jacobs Krönung w oparciu o sześć badań jest wykres II-49. Tak jak w przypadku kawy Astra i Marago widać rozróżnione grupy badanej kawy Jacobs Krönung. Próbkę pochodzące z badania 3 i 4 są umiejscowione bardzo blisko siebie. Pozostałe klasy nie nakładają się na siebie.



**Wykres II-49. Rzut przypadków na płaszczyznę czynnika 1 i 2 – kawa Jacobs Krönung**

#### 4.3.3.2.6. Klasyfikacja kawy Jacobs Balance na podstawie sześciu badań

Tabela II-50 zawiera wyliczone wartości własne, które wskazują, iż pierwsza główna składowa objaśnia 42,90% ogólnej wariancji przy wartości własnej 8,15. Druga główna składowa definiuje 21,67% ogólnej wariancji, natomiast trzecia odpowiada 13,86% ogólnej wariancji przy wartości własnej 2,63. Czwarta główna składowa o wartości własnej 2,14 charakteryzuje 7,45% wariancji ogólnej.

**Tabela II-50. Wartości własne.**

	Wartość wł	% ogółu - Warianc.	Skumul. - Wartość wł	Skumul. - %
<b>1</b>	<b>8,1502</b>	<b>42,9023</b>	<b>8,1502</b>	<b>42,9023</b>
<b>2</b>	<b>4,1179</b>	<b>21,6745</b>	<b>12,2681</b>	<b>64,5768</b>
<b>3</b>	<b>2,6334</b>	<b>13,8612</b>	<b>14,9015</b>	<b>78,4380</b>
<b>4</b>	<b>2,1409</b>	<b>7,4511</b>	<b>17,0424</b>	<b>85,8891</b>

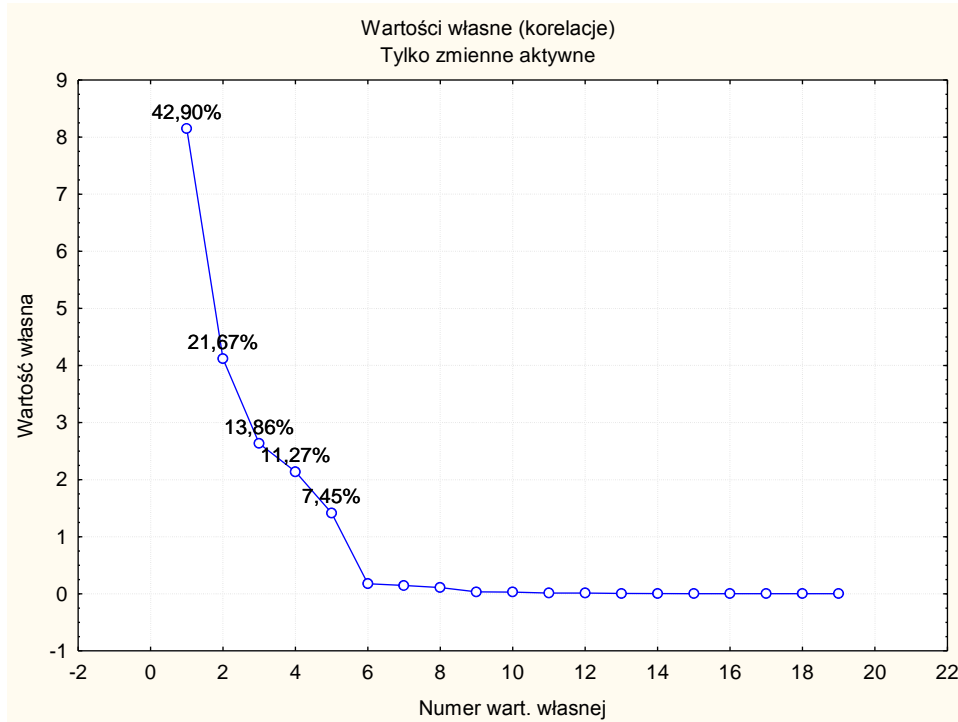
Tabela II-51 odzwierciedla korelacje istniejące pomiędzy zmiennymi (pikami) i czynnikami. Co się tyczy pierwszego czynnika, jest on silnie skorelowany ze zmiennymi 1, 2, 6, 16,19. Drugi czynnik koreluje się ze zmienną 3. Nie zaobserwowano korelacji dla pozostałych dwóch czynników.

**Tabela II-51. Ładunki czynnikowe**

	Czynn. 1	Czynn. 2	Czynn. 3	Czynn. 4
<b>1</b>	<b>-0,944033</b>	0,145047	-0,002941	0,075147
<b>2</b>	<b>-0,890050</b>	-0,291829	-0,195007	0,039366
<b>3</b>	0,022846	<b>0,920323</b>	-0,084249	0,046563
<b>4</b>	-0,777825	-0,419601	-0,352175	-0,168963
<b>5</b>	-0,040714	0,150941	-0,839716	-0,484058
<b>6</b>	<b>-0,891405</b>	0,354847	-0,245564	-0,077539
<b>7</b>	0,249709	0,506532	-0,548780	-0,041713
<b>8</b>	-0,512902	0,542676	0,401561	-0,500141
<b>9</b>	-0,617507	-0,341297	-0,513512	0,442660
<b>10</b>	-0,480153	0,002974	0,384630	-0,685256
<b>11</b>	-0,794000	0,489107	-0,218311	0,257657
<b>12</b>	-0,186223	0,393000	-0,055458	0,858939
<b>13</b>	-0,788447	-0,432003	-0,049808	-0,039627
<b>14</b>	-0,599757	-0,690726	0,344847	0,158695
<b>15</b>	-0,738376	0,450476	0,124274	0,010587
<b>16</b>	<b>-0,873571</b>	0,427001	0,151682	-0,015440
<b>17</b>	-0,624546	-0,484498	0,480452	0,187535

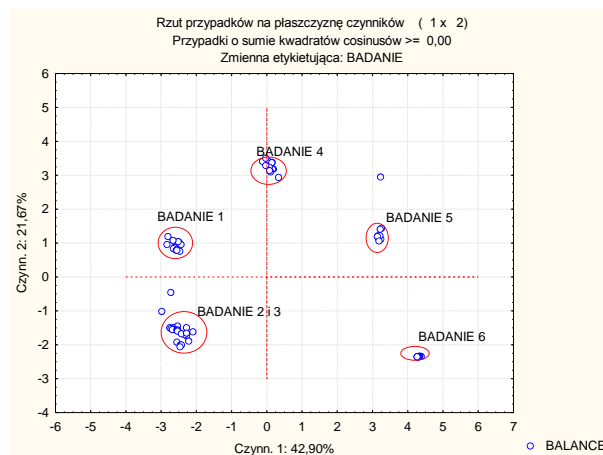
<b>18</b>	0,220242	0,646451	0,604241	0,270900
<b>19</b>	<b>-0,856973</b>	0,277608	0,135028	-0,073673

Wykres osypiska przedstawia istotność głównych składowych (wykres II-50).



**Wykres II-50. Wykres osypiska**

Na wykresie II-51 można zaobserwować, iż zostały wyodrębnione grupy odzwierciedlające próbki kawy przyporządkowane do poszczególnych badań kawy. Grupy zostały dobrze rozdzielone, tylko trzy próbki kawy nie zostały zakwalifikowane do żadnej z grup.



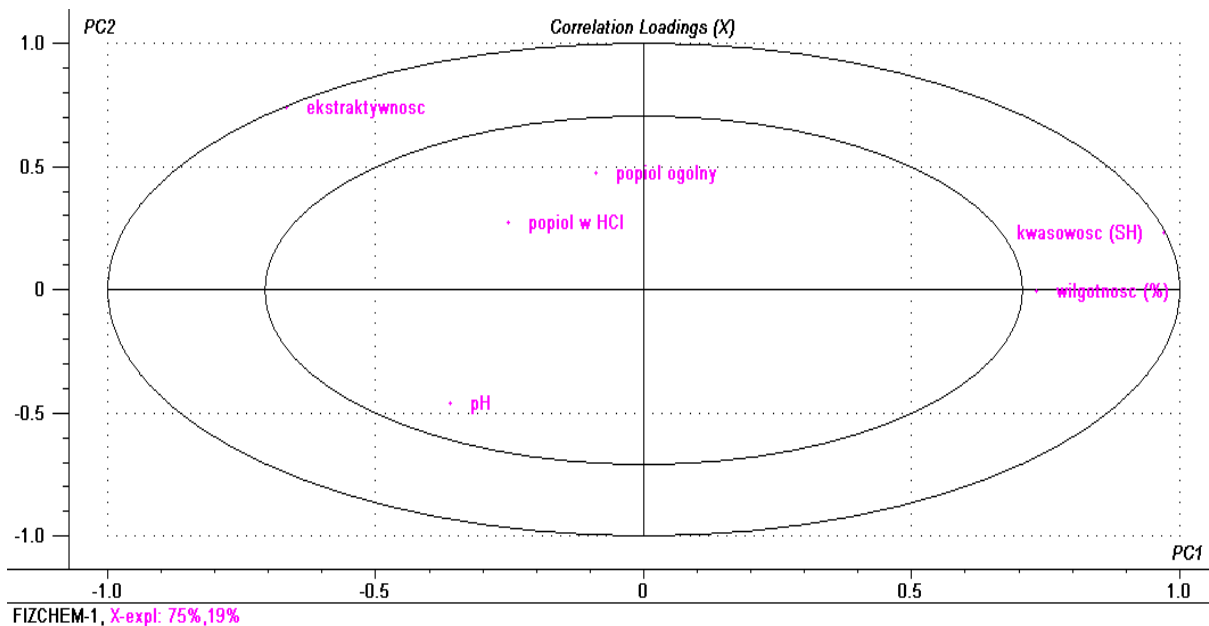
**Wykres II-51. Projektcja przypadków na płaszczyźnie dwóch głównych składowych – kawa Jacobs Balance.**

Podsumowując klasyfikację czterech kaw w oparciu o analizę danych pochodzących z sześciu badań należy stwierdzić, iż wybrana metoda PCA spełniła swoje zadanie, gdyż rozróżniła kawy ze względu na rodzaj i czas przechowywania.

#### 4.4. Korelacja wyróżników fizykochemicznych kaw różnych

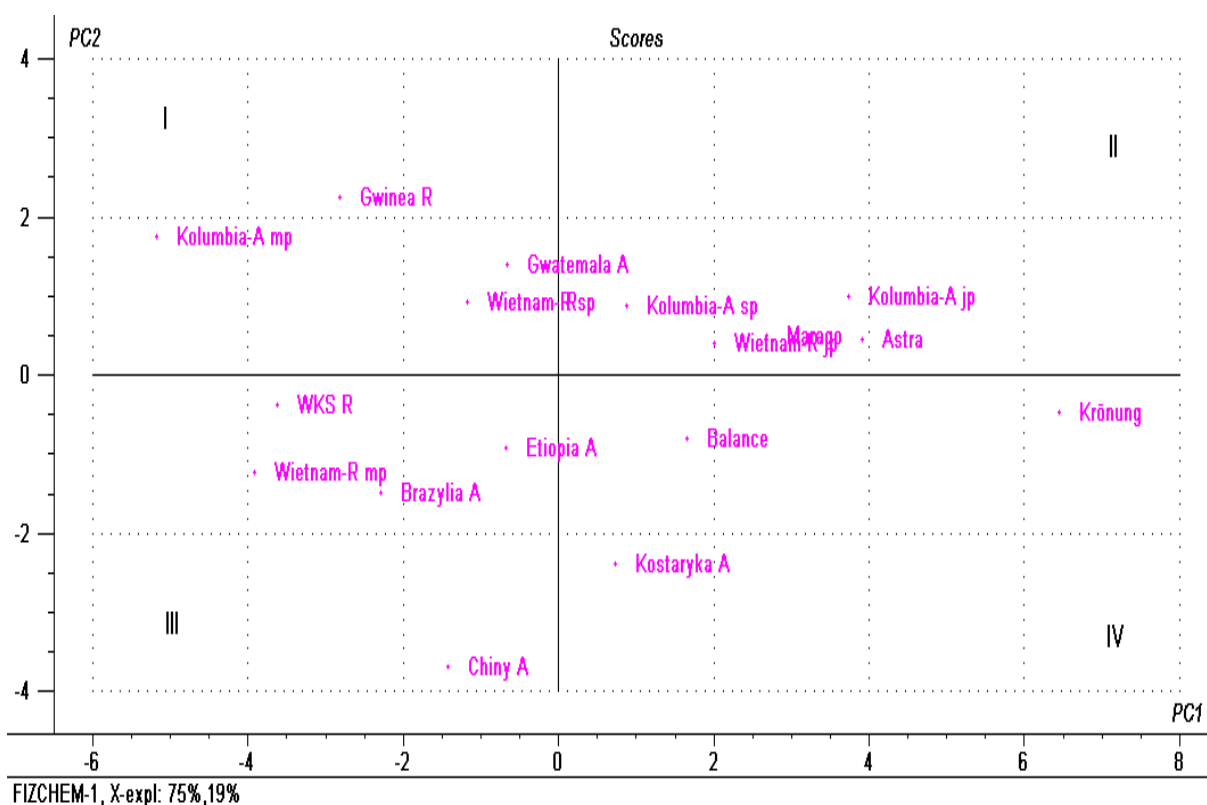
Punkt 4.1.1 i 4.2.1 przedstawia charakterystykę kaw ziarnistych różnego gatunku i pochodzenia oraz mielonych stosowanych w badaniach przechowalniczych (etap drugi i trzeci badań) na podstawie wyróżników fizykochemicznych. Poniżej dokonano korelacji tych wyróżników za pomocą Analizy Głównych Składowych (PCA) przy użyciu Unscramblera wersja 9.7.

Wyniki analizy przedstawiają się następująco. Około 94% zmienności danych jest opisana przez pierwsze trzy składowe. Obrazem korelacji ładunków zmiennych jest wykres II-51 z którego wynika, iż zmienne wilgotność i kwasowość mają duży wpływ na pierwszą główną składową. Zmienne położone blisko centrum wykresu (popiół ogólny, popiół w HCl) nie mają szczególnego znaczenia w stosunku do pozostałych zmiennych. Można również wnioskować, że badane wyróżniki: kwasowość i wilgotność leżące po prawej stronie wykresu nie są skorelowane z wyróżnikami leżącymi po lewej stronie wykresu (ekstraktywność, pH).



Wykres II-52. Korelacje ładunków zmiennych.

Wykres korelacji ładunków przekłada się na obraz analizy PCA (patrz wykres II-53), tzn. kawy leżące w pierwszej ćwiartce wykresu (Gwinea, Kolumbia-mp, Wietnam-R-sp, Gwatemala) charakteryzują się wysoką ekstraktywnością zawierającą się w przedziale od 29,12 do 31,67. Kawy z II ćwiartki (Kolumbia-A, Wietnam-R-jp, Kolumbia-a-jp,sp, Astra, Marago) odznaczają się niższą ekstraktywnością od 26,78 do 28,19 i wyższą kwasowością od 10,74 do 13,45<sup>0</sup>SH. W III ćwiartce wykresu rozmieszczone są kawy o wysokim pH i niskiej kwasowości (WKS-R, Wietnam-R-mp, Brazylia-A, Etiopia-A, Chiny-A). Kawa Balance leżąca w IV ćwiartce wykresu charakteryzuje się wysoką wilgotnością (5,06%) i najwyższym pH (5,94). Natomiast Kostaryka- niska wilgotność (2,43%). Kawą, która wyróżnia się zdecydowanie od pozostałych jest Jacobs Krönung – wysoka wilgotność (6,3%), wysoka kwasowość (14,51<sup>0</sup>SH), a zdecydowanie niska ekstraktywność 25,05 %.



**Wykres II-53. Próbkki kaw ziarnistych i mielonych wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych**

Podsumowując można stwierdzić, iż negatywnie skorelowane są zmienne: wilgotność i kwasowość z ekstraktywnością. O pozytywnym skorelowaniu można mówić w przypadku wilgotności i kwasowości, tzn. wysoka wilgotność i wysoka kwasowość. Zmiennymi, które nie różnicują próbek są popiół ogólny i nierozpuszczalny w 10% roztworze HCl.

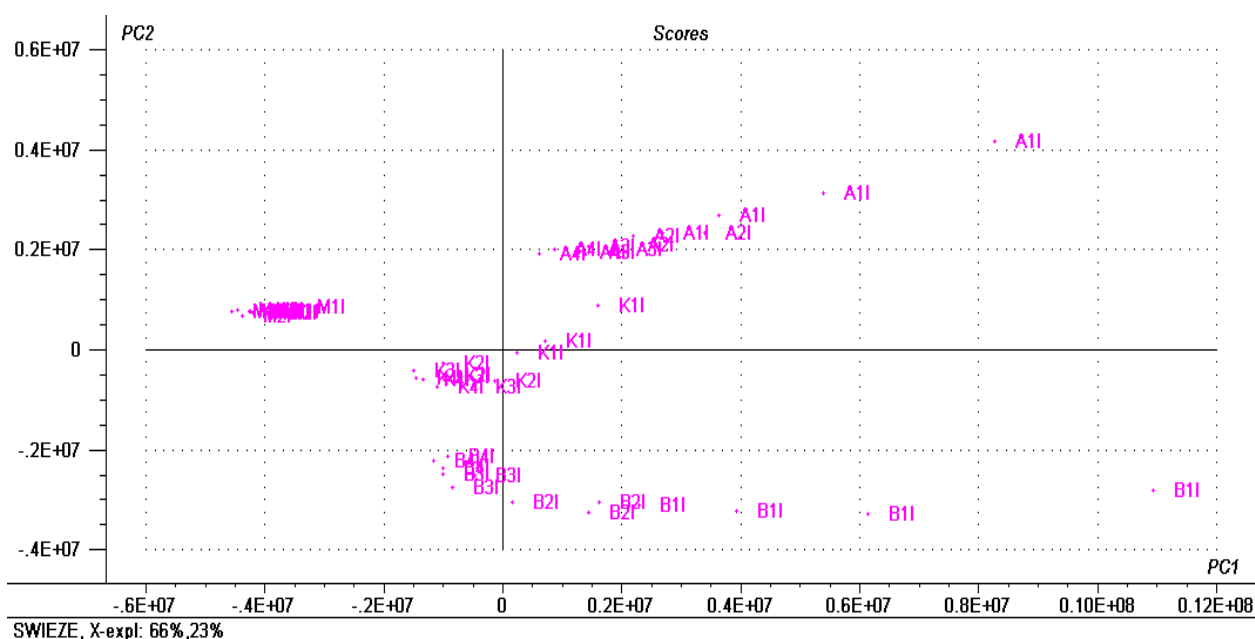
## 4.5. Analiza profilu związków lotnych za pomocą nosa elektronicznego

Analiza związków lotnych przy użyciu nosa elektronicznego została przeprowadzona dla 4 różnych kaw mielonych (opis rozdział 3.1). Miała ona na celu rozróżnienie grup kaw świeżych i kaw przechowywanych przez okres jednego roku w temperaturze pokojowej, bez dostępu światła. Zastosowana Analiza Głównych Składowych z wykorzystaniem programu Unscrambler wersja 9.7 pozwoliła na interpretację uzyskanych wyników.

### 4.5.1. Klasyfikacja kaw świeżych

Z przeprowadzonej Analizy Głównych Składowych PCA kaw świeżych wynika, iż około 99% wariacji opisanych jest przez 3 pierwsze składowe główne. Projekcja danych oparta jest na pierwszych dwóch głównych składowych objaśniających około 90% całkowitej wariacji. Natomiast najważniejszymi jonami wnoszącymi największy wkład w pierwszą główną składową są piki: 62, 78 i 109, a w drugą: 63, 78 i 96.

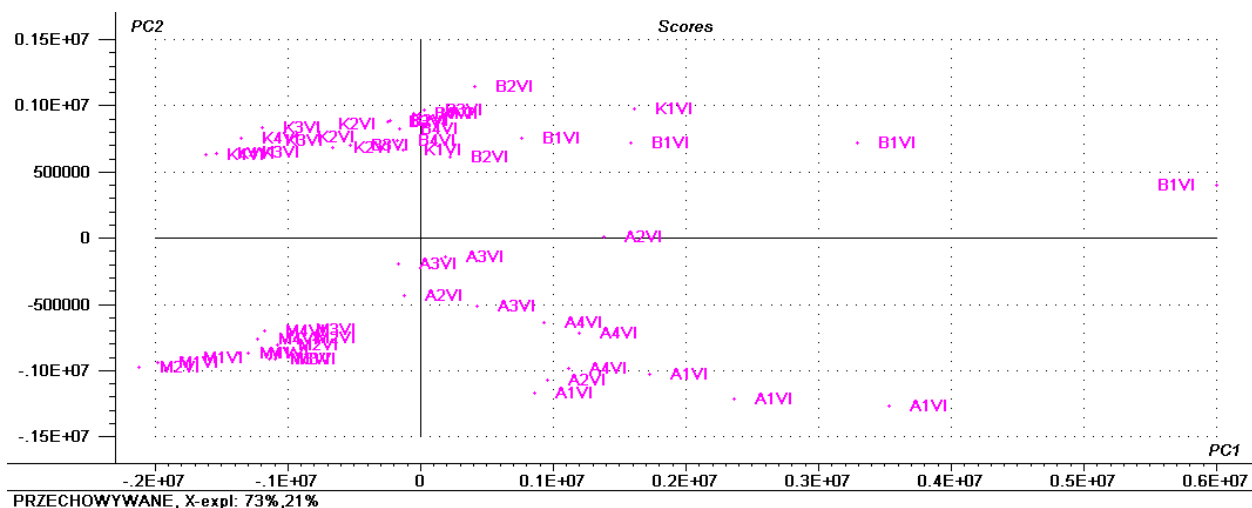
Rezultatem analizy PCA kaw świeżych jest wykres II-54. Przedstawia on klasy utworzone dla badanych kaw, które są odrębne i niezależne. Na podstawie tej analizy można twierdzić, iż 4 rodzaje analizowanych kaw różnią się od siebie, umożliwiając jednoznaczną identyfikację, a także przyporządkowanie próbek do konkretnej grupy. Ponadto można zaobserwować, iż najbardziej jednorodną kawą jest kawa Marago.



Wykres II-54. Próbki kaw świeżych mielonych wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych

## 4.5.2. Klasyfikacja kaw przechowywanych

Analiza PCA kaw przechowywanych wskazuje na to, iż około 97% wariacji zostało zdefiniowane przez 3 pierwsze główne składowe. Tak jak w przypadku kaw świeżych do dalszych analiz wykorzystano tylko dwie pierwsze główne składowe, opisujące około 94 % ogólnej wariacji. Co się tyczy wkładu wnoszonego przez jony, to na pierwszą składową największy wpływ mają piki 61, 77 i 109, a na drugą 62 i 78. Wyniki Analizy Głównych Składowych PCA kaw przechowywanych przedstawia wykres II-55.



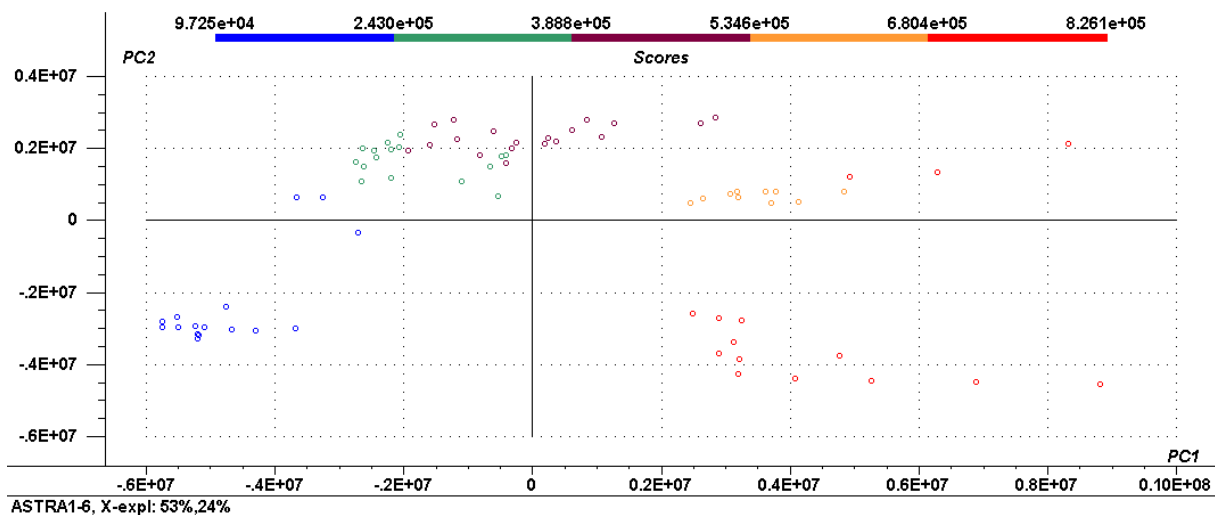
Wykres II-55. Próbkki kaw mielonych przechowywanych wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych

Z wykresu wynika, iż badane próbki, nie są już tak dobrze rozdzielone jak w przypadku kaw świeżych (wykres II-55), część z nich nakłada się na siebie. Najbardziej jednorodną klasą jest kawa Marago (M).

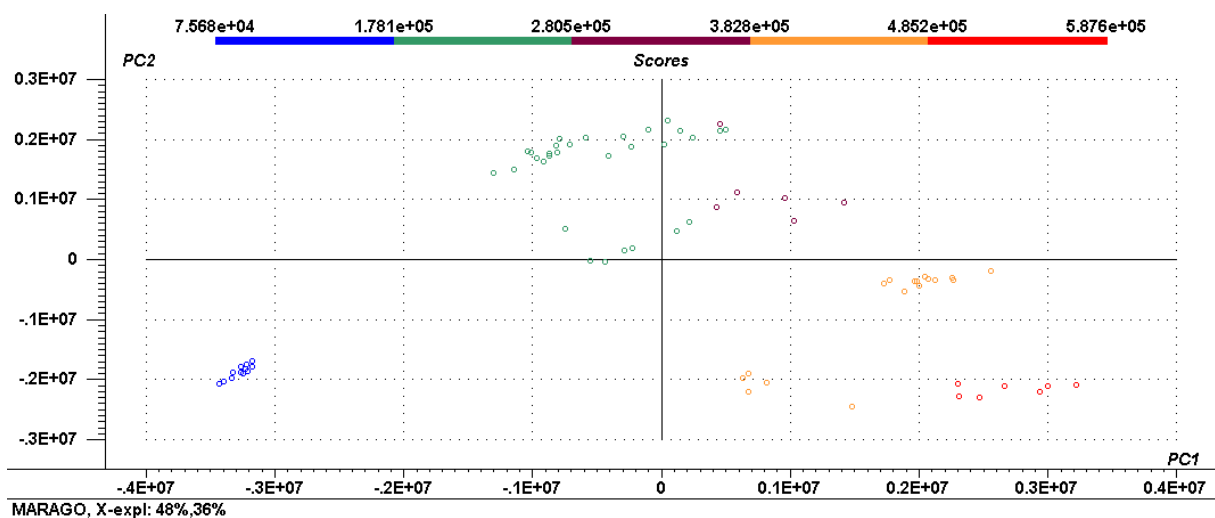


### 4.5.3. Zmiany profilu związków lotnych badanych kaw

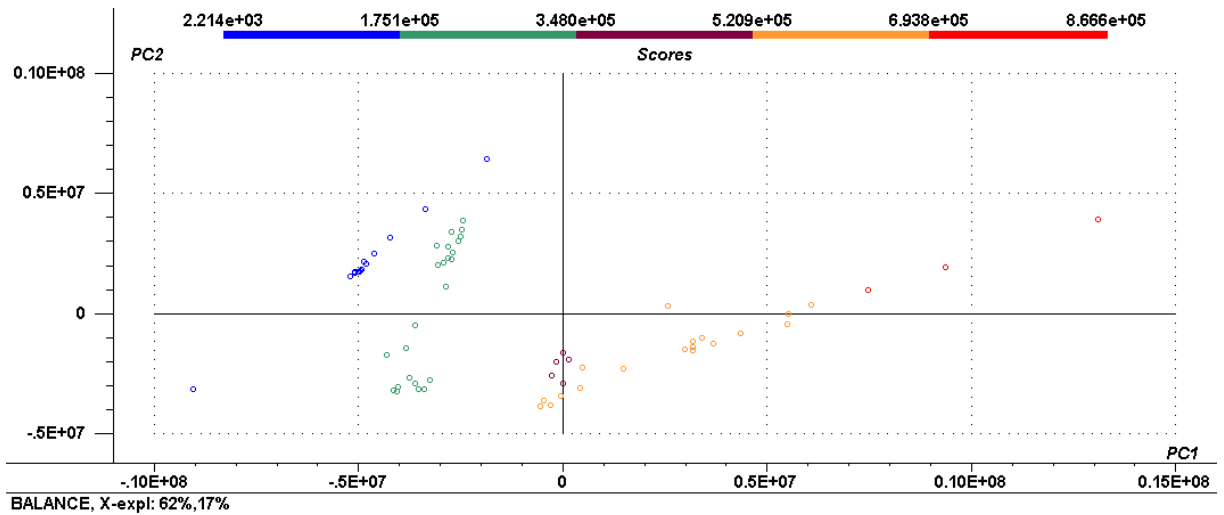
Kolejne wykresy przedstawiają wyniki PCA poszczególnych kaw w oparciu o dane pochodzące z sześciu badań.



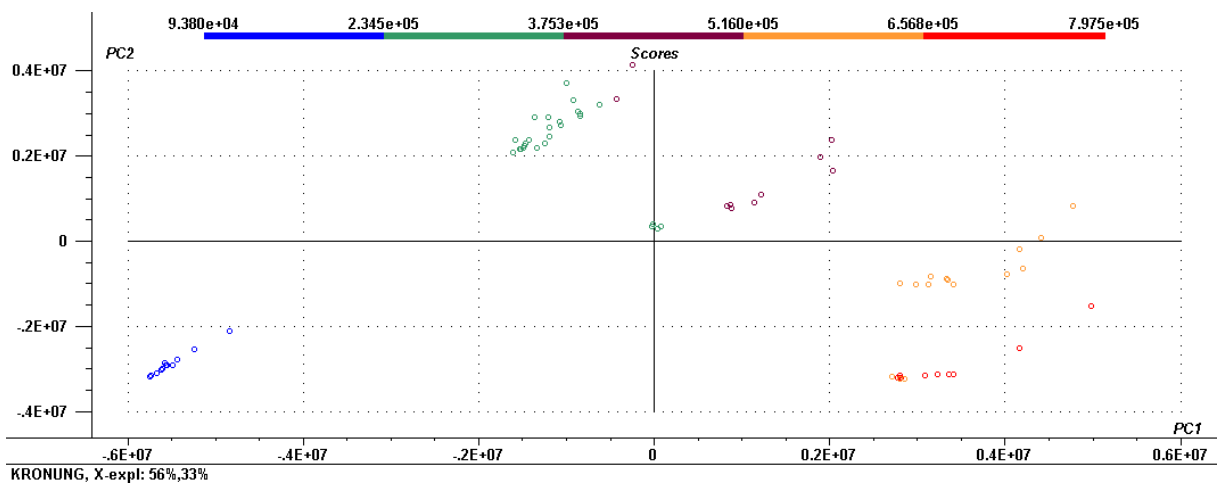
Wykres II-56. Próbkki kawy Astra w oparciu o sześć badań wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych



Wykres II-57. Próbkki kawy Marago w oparciu o sześć badań wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych



**Wykres II-58. Próbkki kawy Balance w oparciu o sześć badań wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych**



**Wykres II-59. Próbkki kawy Krönung w oparciu o sześć badań wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych**

Porównując wyniki badań HS-GC-PCA z tymi uzyskanymi przy pomocy nosa elektronicznego należy stwierdzić, iż dużo lepszą klasyfikację kaw uzyskano pierwszą metodą. Oczekiwano sytuacji odwrotnej: lepszego rozdzielania klas przy użyciu nosa elektronicznego. Idealne rozdzielnie klas, uzyskane z pomiarów wykonanych z użyciem nosa elektronicznego obserwowano uprzednio w badaniach przechowalniczych różnych piw [Jursza-Szymańska, 2005].

## 5. WNIOSKI

Opierając się na przeprowadzonych badaniach i otrzymanych wynikach sformułowano następujące wnioski:

### **Etap pierwszy**

1. Zastosowanie analizy dyskryminacyjnej dla kaw przechowywanych dwa tygodnie pozwoliło na sklasyfikowanie ich pod względem czasu przechowywania. Otrzymano cztery odrębne klasy. Powyższa analiza wytypowała zmienne dyskryminujące poszczególne grupy kaw. Wyznaczone 3 istotnie statystycznie funkcje rozróżniły kawy po otwarciu paczek, po jednej dobie przechowywania, po upływie tygodnia i dwóch tygodni.
2. Analiza PCA zastosowana na tym etapie badań również posłużyła w klasyfikacji badanych kaw. Spełniła swoje zadanie przyporządkowując poszczególne kawy odpowiednim klasom.

### **Etap drugi**

1. Oznaczenie wyróżników fizykochemicznych kaw ziarnistych: wilgotności, kwasowości, ekstraktywności, pH, popiołu ogólnego i popiołu nierozpuszczalnego w 10 % HCl pokazało znaczne różnice pomiędzy poszczególnymi kawami z uwzględnieniem gatunku, stopnia upalenia i kraju pochodzenia.

Kawy o różnym stopniu upalenia – wraz ze wzrostem stopnia upalenia spada zawartość wilgotności, co może być spowodowane słabszym związaniem wody w ziarnie. Im mocniejsze upalenie, tym niższa wartość kwasowości. Ta zależność ma związek z utratą kwasów i rozpadem kwasu chlorogenowego w czasie procesu palenia. Zauważalne są również różnice pomiędzy kwasowością Arabiki i Robusty. Arabika charakteryzuje się znacznie wyższą kwasowością. Widoczny jest wzrost wartości pH wraz ze wzrostem stopnia upalenia. Kawa kolumbijska wykazuje niższą wartość pH w stosunku do wietnamskiej Robusty. Ekstraktywność kawy wzrasta również wraz ze wzrostem stopnia upalenia. Tę samą zależność obserwuje się w przypadku zawartości kofeiny w naparze kawowym. Im mocniejsze upalenie, tym zawartość kofeiny niższa. Może to być związane z rozkładem i sublimacją kofeiny podczas palenia. W przypadku zawartości popiołu ogólnego i nierozpuszczalnego w 10 % HCl nie zauważa się wyraźnej zależności od stopnia upalenia.

Kawy różnych gatunków pochodzące z różnych krajów – dla większości badanych kaw bez względu na kraj pochodzenia i gatunek, ale o tym samym średnim upaleniu zarówno zawartość wilgotności, jak i ekstraktywność jest na podobnym poziomie. Zdecydowane różnice pomiędzy gatunkami widać na podstawie wartości kwasowości, pH i zawartości kofeiny. Analiza popiołu ogólnego wykazała, iż oba gatunki kaw nie różnią się znacznie. Natomiast zawartość popiołu nierozpuszczalnego w 10 % HCl wskazuje na wyższą jego zawartość w kawie Robusta.

2. Przeprowadzona analiza PCA obu grup kaw pozwoliła na przyporządkowanie ich do określonych grup. Otrzymano odrębne klasy, które odpowiadały poszczególnym kawom. W przypadku kawy Robusta o średnim upaleniu konieczna był bardziej szczegółowa analiza PCA umożliwiająca rozdzielenie tych kaw, co świadczyć może o mniejszym zróżnicowaniu tego gatunku.

### **Etap trzeci**

1. Analiza wyróżników fizykochemicznych dla czterech kaw mielonych świeżych (Astra, Marago, Jacobs Krönung, Jacobs Balance) pokazuje różnice pomiędzy nimi. Różnice te świadczyć mogą o różnym składzie poszczególnych kaw i sposobie pakowania. Wyróżniki fizykochemiczne zmieniały się w zależności od przechowywania. Jednakże nie można jednoznacznie stwierdzić, czy kierunek tych zmian jest taki sam dla wszystkich kaw.
2. Istnieje zależność pomiędzy sposobem zaparzania kawy a zawartością kofeiny. Ponadto badania zawartości kofeiny w kawie Jacobs Balance potwierdziły informacje zawarte na jej opakowaniu, które mówią o obniżonej zawartości kofeiny.
3. Opierając się na danych pochodzących z analizy chromatograficznej przeprowadzono analizę PCA dla wszystkich czterech kaw świeżych. Przyporządkowała ona otrzymane wyniki do odpowiednich grup kaw. Zostały utworzone odrębne klasy dla kaw Astra, Marago, Jacobs Krönung, Jacobs Balance. Klasy nie nakładają się na siebie.

Wykorzystanie tej metody pozwoliło również na opis kaw przechowywanych. Analiza PCA spełniła zadanie, dzięki czemu można stwierdzić, iż przechowywane kawy nie należą do tej samej populacji i niewątpliwie różnią się między sobą.

Na podstawie sześciu badań w czasie jednego roku czterech kaw mielonych zastosowana metoda PCA pozwoliła na wyodrębnienie kaw przyporządkowując je do kolejnych serii badań. Można zatem stwierdzić, iż widać wyraźne zmiany w zawartości związków lotnych w czasie przechowywania. Klasy nie nakładają się na siebie. Stosowana metoda HS-GC-PCA nie wymaga jakościowej analizy pików chromatograficznych.

4. Przeprowadzona korelacja wyróżników fizykochemicznych pochodzących z drugiego i trzeciego etapu badań pozwala na stwierdzenie, iż kawa mielona Jacobs Krönung wyraźnie różni się od pozostałych. Wysoka wilgotność, kwasowość i zdecydowanie niska ekstraktywność wyróżnia tę kawę spośród innych.
5. Analiza związków lotnych kaw mielonych przy użyciu nosa elektronicznego rozróżniła kawy świeże Astra, Marago, Jacobs Krönung i Jacobs Balance. Dzięki czemu możliwa była identyfikacja próbek i przyporządkowanie ich do konkretnej grupy. Najbardziej jednorodną kawą jest kawa Marago. W przypadku pozostałych widać niewielkie zróżnicowanie, choć kawy pochodziły z tej samej partii produkcyjnej.

Analiza kaw przechowywanych dała obraz klas w innym położeniu, różniącym się od kaw świeżych. Jednakże klasy poszczególnych kaw przechowywanych nie są tak zróżnicowane jak kawy świeże. Wyniki zmian profilu związków lotnych badanych kaw podczas przechowywania świadczą o tym, iż elektroniczny nos jest narzędziem pozwalającym na określenie zmian zachodzących w produkcie i łatwe rozróżnienie produktów. Stwierdzono lepsze rozdzielanie poszczególnych klas kawy w badaniach HS-GC-PCA niż uzyskane w badaniach przeprowadzonych z zastosowaniem elektronicznego nosa.

## 6. KILKA UWAG PODSUMOWUJĄCYCH

Aby określić zapach żywności prowadzi się badania mające na celu identyfikację wszystkich składników, które go kształtują. Identyfikuje się tysiące substancji w żywności, które opisują zapach, ale liczba tych, które są zapachowo aktywne jest ograniczona. W przeszłości większość badań koncentrowała się na badaniu ogólnego aromatu z uwagi na lotność związków zapachowych. Obecnie szeroka gama nowatorskich narzędzi analitycznych, pozwala na bardzo wnikliwe analizy. Przełomem w analitycznych badaniach aromatu okazała się chromatografia gazowa, a także chromatografia gazowa w połączeniu ze spektrometrią mas. Innowacyjną okazała się technika z wykorzystaniem elektronicznego nosa.

Równoległe badania na chromatografii gazowym i elektronicznym nosie kaw świeżych i przechowywanych określiły zmiany zachodzące w kawach różnego gatunku. A wykorzystanie wielowymiarowych analiz statystycznych przy użyciu programów statystycznych dało wyraz zasadności ich stosowania w celu klasyfikacji i rozróżnienia różnych gatunków kaw. Ponadto ocena towaroznawcza kaw na podstawie badań fizykochemicznych przeprowadzona w etapie drugim i trzecim, pozwoliła na stwierdzenie, iż wybrane wyróżniki fizykochemiczne mogą określić jakość badanej kawy. Wydaje się zasadnym stwierdzenie, że zarówno badania związków lotnych kawy, jak i badania niektórych jej wyróżników fizykochemicznych, mogą służyć z powodzeniem do oceny jej jakości. Niemniej kawa zostanie oceniona najbardziej wszechstronnie przez zastosowanie obu typów badań jednocześnie.

## 7. LITERATURA

Akiyama M., Murakami K., Ikeda M., Iwatsuki K., Kokubo S., Wada A., Tokuno K., Onishi M., Iwabuchi, Tanaka K., 2005, *Characterization of Flavor Compounds Released During Grinding of Roasted Robusta Coffee Beans*. Food Science and Technology Research, **11**:3: 298-307

Akiyama M., Murakami K., Ikeda M., Iwatsuki K., Wada A., Tokuno K., Onishi M., Iwabuchi H., 2007, *Analysis of Headspace Volatiles of Freshly Brewed Arabica Coffee Using Solid-Phase Microextraction*. Journal of Food Science, **72**: 7: 388-396

Akiyama M., Michishita T., Hirano Y., Ikeda M., Araki T., Sagara Y., 2008, *A Prediction Methodology to Analyze Relationships Between Instrumental and Sensory Characteristics for Retronasal Aroma of Espresso*. Proc. of 22<sup>nd</sup> International Conference on Coffee Science Asic, Brazil

Alves R.C., Casal S., Alves M.R., Oliveira M.B., 2009, *Discrimination between Arabica and robusta coffee species on the basis of their tocopherol profiles*. Food Chemistry, **114**: 295-299

Ampuero S., Bosset J.O., 2003, *The electronic nose applied to dairy products: a review*. Sensors and Actuators B, **94**: 1-12

Andriot I., Q., Quéré J.L.L., Guichard E., 2004, *Interactions between coffee melanoidins and flavour compounds: impact of freeze-drying (method and time) and roasting degree of coffee on melanoidins retention capacity*. Food Chemistry, **85**: 289-294

Baggenstoss J., Poisson L., Kaegi R., Perren R., Escher F., 2008, *Roasting and Aroma Formation: Effect of Initial Moisture Content and Steam Treatment*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **56**: 5847-5851

Benedetti S., Mannino S., Sabatini A.G., Marcazzan G.L., 2004, *Electronic nose and neural network use for the classification of honey*. Apidologie, **35**: 1-6

Berlitz H.D., Grosch W., 1999, *Food Chemistry*. Springer – Verlag, Berlin-Heidelberg

Bondarovich H.A., Friedel P., Krampl V., Renner J.A., Shephard F.W., Gianturco M.A., 1967, *Volatile Constituents of Coffee. Pyrazines and Other Compounds*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **15**: 6: 1093-1099

Bonenberg K., 2007, *Fenomen brunatnego ziarna?* Aura, **2007/3**: 31-34

Böhler G., 2006, *Kaffee professionell degustieren*. Lebensmittel-Industrie, **2006/5/6**: 12-13

Bróhan M., Huybrighs T., Wouters Ch., Van der Bruggen B., 2009, *Influence of storage conditions on aroma compounds in coffee pads using static headspace GC-MS*. Food Chemistry, **116**: 480-483

Brzeski J., 2001, *Elektroniczny nos – zapach a jakość*. Logistyka, **2001/1**: 57-59

- Budryn G., 2007, *Niepowtarzalny aromat kawy*. Przegląd Piekarski i Cukierniczy, **2007/2**: 56-57
- Buffo R.A., Cardelli-Freire C., 2004, *Coffee flavour: an overview*. Flavour And Fragrance Journal, **19**: 99-104
- Bulletin 919, 1997, *An Innovative Approach to Coffee Characterization, Using Size Exclusion Chromatography and High Resolution Gas Chromatography*. Sigma-Aldrich Co.
- Bult J.H.F., Schifferstein H.N.J., Roozen J.P., Boronat E.D., Voragen A.G.J., Kroeze J.H.A., 2002, *Sensory Evaluation of Character Impact Components in an Apple Model Mixture*, Chemical Senses. **27**: 485-494
- Caban K., Chojak M., Kulesza P.J., 2003, *Elektroniczny nos analiza substancji lotnych zawartych w żywności*. Przemysł Spożywczy, **2003/3**: 37-41
- Campagnoli A., Pinotti L., Tognon G., Cheli F., Baldi A., Dell'Orto V., 2004, *Potential application of electronic nose in processed animal proteins (PAP) detection in feedstuffs*. Biotechnology, Agronomy, Society And Environment, **8**: 4: 253-255
- Cämmerer B., Kroh L.W., 2006, *Antioxidant activity of coffee brews*. European Food Research & Technology, **223**: 469-474
- Casalinuovo I.A., Di Pierro D., Coletta M., Di Francesco P., 2006, *Application of Electronic Noses For Disease Diagnosis and Food Spoilage Detection*. Sensors, **6**: 1428-1439
- Chmielewski J., Sikorska E., Górecki T., Khmelinskii I., Sikorski M., 2007, *Evaluation of Beer Aging Using an Electronic Nose*. Polish Journal of Food Nutrition Sciences, **57**: 4A: 91-93
- Clarke R.J., Macrae R., 1985, *Coffee: Chemistry*. Elsevier Applied Science Publishers
- Clarke R.J., 1991, *The physical properties of the volatile compounds in roasted coffee*. ASIC, 14<sup>th</sup> Colloque, San Francisco
- Counet Ch., Callemien D., Ouwerx C., Collin S., 2002, *Use of Gas Chromatography-Olfactometry To Identify Key Odorant Compounds in Dark Chocolate. Comparison of Samples before and after Conching*. Journal of agricultural and Food Chemistry, **50**: 2385-2391
- Costa Freitas A.M., Mosca A.I., 1999, *Coffee geographic origin – an aid to coffee differentiation*. Food Research International, **32**: 565-573
- Czerny M., Grosch W., 2000, *Potent Odorants of Raw Arabica Coffee. Their Changes during Roasting*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **48**: 868-872
- Czerny M., Schieberle P., 2001, *Changes in roasted coffee aroma during storage – influence of the packaging*, Proc. 19<sup>th</sup> International Scientific Colloquium of Coffee, Trieste



Czapski J., Michniewicz J., 1997, *Wpływ opakowania na zmiany jakości żywności podczas przechowywania*. Przemysł Spożywczy, **1997/10**: 15-19

Dart S.K., Nursten H.E., 1985, *Volatile Compounds – Coffee Chemistry*. Department of Food Science, University of Reading

Da Silva E.A., Mazzafera P., Brunini O., Sakai E., Arruda F.B., Matosso L.H.C., Carvalho C.R.L., Pires R.C., 2005, *The influence of water management and environmental conditions on the chemical composition and beverage quality of coffee beans*. Brazilian Journal of Plant Physiology, **17**: 2: 229-238

Delwiche J., 2004, *The impact of perceptual interactions on perceived flavor*, Food Quality and Preference, **15**: 137-146

De Maria C.A.B., Trugo L.C., Moreira R.F.A., Petracco M., 1995, *Simultaneous determination of total chlorogenic acid, trigonelline and caffeine in green coffee samples by high performance gel filtration chromatography*. Food Chemistry, **52**: 447-449

De Monte M., Padoano E., Pozzetto D., 2005, *Alternative coffee packaging: an analysis from a life cycle point of view*. Journal of Food Engineering, **66**: 405-411

De Oliveira A.L., Ceuz P.M., Eberlin M.N., Cabral F.A., 2005, *Brazilian roasted coffee oil obtained by mechanical expelling: compositional analysis by GC-MS*, Ciência e Tecnologia de Alimentos, **25**: 4: 677-682

De Oliveira A.L., Cabral F.A., Eberlin M.N., Cordello H.M.A.B., 2009, *Sensory evaluation of black instant coffee beverage with some volatile compounds present in aromatic oil from roasted coffee*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, **29**: 1: 76-80

De Rovira D., 2006, *The Flavor of Coffee: Using the Coffee Cupper's Kit to Analyze Coffee Profiles from Source*. Tea & Coffee, **2006/10**

Doyle M.P., Beuchat L.R., Montville T.J., 2001, *Cacao and Coffee*, Food Microbiology Fundamentals and Frontiers, 2<sup>nd</sup> Edition, American Society for Microbiology, Washington

Eichler O., 1976, *Kaffee und Coffein*. Verlag Springer, Berlin-Heidelberg-New York

Eichner J., Schwartzberg H., 2006, *Basic Coffee Roasting Chemistry*. SCAA Charlotte

Ersk T.I., 2003, *The Geography of Coffee*, Tea&Coffee Trade Journal. **2003/6**: 41-47

Ettre S.L., 2002, *The beginnings of Headspace Analysis*. LCGC North America, **20**: 12: 1120-1129

Fik M., 1995, *Zastosowanie modyfikowanej atmosfery do przedłużania trwałości produktów spożywczych*. Przemysł Spożywczy, **1995/11**: 421-425

Flament I., 2002, *Coffee Flavor Chemistry*. Wiley

- Flieder N., Wilhelmi F., 1993, *Grundlagen und Prüfverfahren der Lebensmittelsensorik*. Behrs Verlag, Hamburg
- Fortuna T., Krysińska P., 2007, *Elektroniczny nos i język – zastosowanie w przemyśle spożywczym*. Laboratorium, **2007/7-8**: 44-47
- Franca A.S., Oliveira L.S., Mendonça, Silva X.A., 2005, *Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans*. Food Chemistry, **90**: 89-94
- Frankowski M, Kowalski A., Ociepa A., Siepak J., Niedzielski P., 2008, *Kofeina w kawach i ekstraktach kofeinowych i odkofeinowanych dostępnych na polskim rynku*. Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, **XLI**: 1: 21-27
- Full G., Savonitti O., Cappuccino R., 2001, *Staling of roasted and ground coffee at different temperatures: combining sensory and GC analysis*. Proc. 19<sup>th</sup> International Scientific Colloquium of Coffee Trieste
- Geel L., Kinnear M., de Kock H.L., 2005, *Relating consumer preferences to sensory attributes of instant coffee*. Food Quality and Preference, **16**: 237-244
- Gerbersmann C., Lobinski R., Adams F.C., 1995, *Determination of volatile sulfur compounds in water samples, beer and coffee with purge and trap gas chromatography – microwave – induced plasma atomic emission spectrometry*. Analytica Chimica Acta, **316**: 93-104
- González A.G., Pablos F., Martin M.J., Leon-Camacho M., Valdenebro M.S., 2001, *HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters*. Food Chemistry, **73**: 93-101
- Gonzalez-Rios O., Suarez-Quiroz M.L., Boulanger R., Barel M., Guiraud J.-P., Schorr – Galindo S., 2007, *Impact of “ecological” post-harvest processing on coffee aroma: II Roasted coffee*. Journal of Food Composition and Analysis, **20**: 3-4: 297-307
- Grosch W., 1998, *Flavour of coffee. A review*, Nahrung, **42**: 6: 344-350
- Grosch W., 1999, *Key Odorants of Roasted Coffee: Evaluation, Release, Formation*. Proc. of ASIC 18<sup>th</sup> Colloque, Helsinki
- Harada K., Nishimura O., Mihara S., 1987, *Rapid analysis of coffee flavour by gas Chromatography using a pyrolyzer*. Journal of Chromatography, **391**: 457-460
- Hashim L., Chaveron H., 1996, *Use of methylpyrazine ratios to monitor the coffee roasting*. Food Research International, **28**: 6: 619-623
- Haswell S.J., Walmsey A.D., 1998, *Multivariate data visualisation methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **13**: 2: 131-134
- Heath H.B., 1982, *The physiology of flavor: Taste and aroma perception in coffee*. Elsevier Science

- Héberger K., Görgényi M., 1999, *Principal component analysis of Kováts indices for carbonyl compounds in capillary gas chromatography*. Journal of Chromatography A, **845**: 21-31
- Héberger K., Milczewska K., Voelkel A., 2001, *Principal Component Analysis of Polarity and Interaction Parameters in Inverse Gas Chromatography*. Journal of Chromatographic Science, **39**: 375-384
- Hepworth J.D., Waring D.R., Waring M.J., 2009, *Chemia związków aromatycznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
- Homma S., 2001, in Clarke R.J., Vizthum O.G., *Coffee: Recent Developments*, Blackwell Science, Oxford
- Hrankowski H., 1976, *Kawa, surowiec, technologia*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa
- Huang L.-F., Wu M.-J., Zhong K.-J., Sun X.-J., Liang Y.-Z., Dai Y.-H., Huang K.-L., Guo F.-Q., 2007, *Fingerprint developing of coffee flavor by gas chromatography – mass spectrometry and combined chemometrics methods*. Analytica Chimica Acta, **588**: 216-223
- Ikawati D., Srzednicki G., Craske J., 2008, *Optimisation of Methodology for Identification of Aromatic Volatile Compounds in Roasted Coffee Beans*. Proc. of 22<sup>nd</sup> International Conference on Coffee Science Asic, Brazil
- Illy E., 2002, *The Complexity of Coffee*. Scientific American, **2002/6**: 86-91
- Illy A., Viani R., 2005, *Espresso Coffee: The Science of Quality*. Elsevier Academic Press, San Diego
- Iskandarani M.Z., Shilbayey N.F., 2005, *Design and Analysis of a Smart Multi Purpose Electronic Nose System*. Journal of Computer Science, **1**: 1: 63-71
- Jeleń H.H., 2004, *Związki zapachowe żywności wyzwanie dla analityka*. Przemysł Spożywczy, **2004/5**: 18-21
- Jurza-Szymańska A., 2005, *Wykorzystanie metod chemometrycznych do określenia wyróżników jakościowych piwa*. Praca doktorska, Akademia Ekonomiczna, Poznań
- Kermani B.G., Schiffman S.S., Nagle H.T., 2005, *Performance of the Levenberg-Marquardt neural network training method in electronic nose applications*. Sensors And Actuators B, **110**: 13-22
- Kobielska Z., 2009, *Kawa nie boi się kryzysu*. Fresh & Cool Market, **2009/7**: 15-17
- Kolb B., Ettre L.S., 2006, *Static Headspace – Gas Chromatography*. John Wiley & Sons, Inc.
- Korhoňová M., Hron K., Klimčíková D., Müller L., Bednář P., Barták P., 2009, *Coffee aroma – Statistical analysis of compositional data*. Talanta, **80**: 710-715

Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wyszynski B., 2002, *Odory*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

Knopp S., Bytof G., Selmar D., 2006, *Influence of processing on the content of sugars in green Arabica coffee beans*. European Food Research and Technology, **223**: 195-201

Kumazawa K., 2006, *Flavor Chemistry of Tea and Coffee Drinks*. Food Science Technology Research, **12**: 2: 71-84

Labuza T.P., Cardelli C., Andersen B., Shimoni E., 2001, *Physical chemistry of carbon dioxide equilibrium and diffusion in tempering and effect on shelf life of fresh roasted ground coffee*. Proc. 19<sup>th</sup> ASIC Coll., Trieste

Leake L.L., 2006, *Electronic Noses and Tongues*. Food Technology, **2006/6**: 96-102

Lindinger Ch., Labbe D., Pollien P., Rytz A., Juillerat M.A., Yeretizian Ch., Blank I., 2008, *When Machine Tastes Coffee: Instrumental Approach To Predict the Sensory Profile of Espresso Coffee*. Analytical Chemistry, **80**: 1574-1581

López-Galilea I., Fournier N., Cid C., Guichard E., 2006, *Changes in Headspace Volatile Concentrations of Coffee Brews Caused by the Roasting Process and the Brewing Procedure*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **54**: 8560-8566

Maeztu L., Andueza S., Ibañez C., De Peña M.P., Cid C., 2001, *Differentiation of Arabica and Robusta Coffee Cup By Physicochemical and Sensory Parameters and Multivariate Analysis*. Proc. of 19<sup>th</sup> International Scientific Colloquium of Coffee Trieste

Martin M.J., Pablos F., González A.G., 1999, *Characterization of Arabica and robusta roasted coffee varieties and mixture resolution according to their metal content*. Food Chemistry, **66**: 365-370

Matyjaszczyk E., 1997a, *Zmiany jakości kawy palonej*. Przemysł Spożywczy, **1997/9**: 40-41

Matyjaszczyk E., 1997b, *Występowanie i zmiany zawartości tlenu w opakowaniach kawy mielonej*. Przemysł Spożywczy, **1997/10**: 37-39

Matyjaszczyk E., 1998, *Desorpcja dwutlenku węgla w opakowaniach kawy mielonej*. Przemysł Spożywczy, **1998/8**: 33-34

Mały Rocznik Statystyczny, 1939, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa

Mayer F., Czerny M., Grosch W., 1999, *Influence of provenance and roast degree on the composition of potent odorants in Arabica coffees*. European Food Research and Technology, **209**: 242-250

Mayer F., Grosch W., 2001, *Aroma simulation on the basis of the odourant composition of roasted coffee headspace*. Flavour and Fragrance Journal, **16**: 180-190

Mazurski J., 2000, *Podstawy chemometrii*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk

- Mazzafera P., 1999, *Mineral nutrition and caffeine content in coffee leaves*. *Bragantia*, Campinas, **58**: 2: 387-391
- McEwan J., 1993, *Analiza statystyczna wyników ocen sensorycznych. Część II. Analiza wariancji i wielowymiarowa analiza danych*. *Przemysł Spożywczy*, **1993/1**: 24-28
- Meilgaard M., Civille G.V., Gaar B.T. , 1991, *Sensory evaluation techniques*, 2<sup>nd</sup> Edition CRC Press, Inc.
- Mendes L.C., De Menezes H.C., Aparecida M., Da Silva A.P., 2001, *Optimization of the roasting of robusta coffee (C.canephora conillon) using acceptability tests and RSM*. *Food Quality and Preference*, **12**: 153-162
- Michalska A., Zieliński H., 2007, *Produkty reakcji Maillarda w żywności*, *Żywność.Nauka Technologia. Jakość*, **2**: 51: 5-16
- Mitrovics J., Röck F., Weimar U., 2007, *Elektronische Nase und Signalgewinnung*. *Technisches Messen*, **74**: 3: 157-165
- Monthly Coffee Market Report*. 2011, ICO, [www.ico.org](http://www.ico.org)
- Nagle H.T., Schiffman S.S., Gutierrez-Osuna R., 1998, *The How and Why of Electronic Noses*. *IEEE Spectrum*, **35**:9: 22-34
- Navarani L., Gilli R., Gombac V., Abatangelo A., Bosco M., Toffanin R., 1999, *Polysaccharides from hot water extracts of roasted Coffea Arabica beans: isolation and characterization*. *Carbohydrate Polymers*, **40**: 71-81
- Niccoli M., Manzocco L., 2007, *Modeling the Effect of Water Activity and Storage Temperature on Chemical Stability of Coffee Brew*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55**: 16: 6521-6526
- Nicoli M.C., Calligaris S., Manzocco L., 2009, *Shelf-Life Testing of Coffee and Related Products: Uncertainties, Pitfalls, and Perspectives*. *Food Engineering Reviews*, **1**: 2: 159-168
- Nijssen L.M., Visscher C.A., Maarse H., Willemsens L.C., Boelens M.H., 1997, *Volatile compounds in food*, 7<sup>th</sup> End And Supplement, TNO Nutrition and Food Reaserach Institute, Zeist
- Oosterveld A., Voragen A.G.J., Schols H.A., 2003, *Effect of roasting on the carbohydrate composition of Coffea Arabica beans*. *Carbohydrate Polymers*, **54**: 183-192
- Olejniczak R., 2004, *Rynek kawy i herbaty*. *Poradnik Handlowca*, **2004/9**: 62-74
- Otto P., 2010, *Sprzedawcy kawy i herbaty podniosq ceny*. *Dziennik Gazeta Prawna*, **2010/17**: 2648: C3-C10

- Pandey A., Soccol C.R., Nigam P., Brand D., Mohan R., Roussos S., 2000, *Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses*. Biochemical Engineering Journal, **6**: 153-162
- Panek T., 2009, *Statystyczne metody wielowymiarowej analizy porównawczej*, Szkoła Główna Handlowa w Warszawie
- Pardo M., Niederjaufner G., Benussi G., Comini E., Faglia G., Sberverglieri G., Holmberg M., Lundstrom I., 2000, *Data preprocessing enhances the classification of different brands of Espresso coffee with electronic nose*. Sensors and Actuators B: Chemical, **69**: 3: 397-403
- Pardo M., Sberverglieri G., 2005, *Sensors and data analysis for electronic nose*, Journal of the Argentine Chemical Society, **93**: 1-3: 89-98
- Pecul M., 1998, *Elektroniczne nosy*, Wiedza i Życie, **1998/7**
- Pérez-Martinez M., Sopelana P., Paz De Peña M., Cid C., 2008, *Changes In Volatile Compounds and Overall Aroma Profile during Storage of Coffee Brews at 4 and 25°C*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **56**: 3145-3154
- Potargowicz E., 2008, *Węch – niedoceniany zmysł człowieka*. Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej, **62**: 87-93
- Ricketts T.H., Daily G.C., Ehrlich P.R., Michener Ch.D., 2004, *Economic value of tropical forest to coffee production*. PNAS, **101**: 34: 12579-12582
- Risvik E., McEwan J.A., Rodbotten M., 1996, *Evaluation of sensory profiling and projective mapping data*. Food Quality and Preference, **8**: 1: 63-71
- Rodrigues M.A.A., Borges M.L.A., Franca A.S., Oliveira L.S., Corrêa P.C., 2002, *Evaluation of physical properties of coffee during roasting*. Proc. of ASAE Annual International Meeting/CIGR XVth World Congress, Chicago
- Rothfos B., 1979, *Coffee Production*. Gordian-Max-Rieck, Hamburg
- Ross C.F., Pecka K., Weller K., 2006, *Effect of storage conditions on the sensory quality of ground Arabica coffee*. Journal of Food Quality, **29**: 596-606
- Rowe D., 2002, *High Impact Aroma Chemicals Part 2: the Good, the Bad, and the Ugly*. Perfumer & Flavorist, **27**: 24-29
- Rutkowski A., 2004, *Smak i zapach*. Przemysł Spożywczy, **2004/5**: 14-16, 42
- Rum L., 2004, *Ilustrowany leksykon kawy*, Wydawnictwo Kurpisz, Poznań
- Ryan D., Shellie R., Tranchida P., Casilli A., Mondello L., Marriott P., 2004, *Analysis of roasted coffee bean volatiles by using comprehensive two-dimensional gas chromatography – time – of – flight mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, **1054**: 57-65

- Sanz C., Ansorena D., Bello J., Cid C., 2001a, *Optimizing Headspace Temperature and Time Sampling for Identification of Volatile Compounds in Ground Roasted Arabica Coffee*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **49**: 1364-1369
- Sanz C., Pascual L., Zapelena M.J., Cid M.C., 2001b, *A New "aroma Index" to Determine the Aroma Quality of a Blend of Roasted Coffee Beans*. Proc. of 19<sup>th</sup> International Scientific Colloquium of Coffee Trieste
- Sarath Babu V.R., Patra S., Karanth N.G., Kumar M.A., Thakur M.S. (2007) *Development of a biosensor for caffeine*. Analytica Chimica Acta, **582**: 2: 329-324
- Sarrazin C., Le Quéré J.-L., Gretsche C., Liardon R. (2000) *Representativeness of coffee aroma extracts: a comparison of different extraction methods*. Food Chemistry, **70**: 99-106
- Scheidig C., Czerny M., Schieberle P., 2007, *Changes in Key Odorants of Raw Coffee Beans during Storage under Defined Conditions*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **55**: 5768-5775
- Selmar D., Bytof G., Knopp S.-E., 2008, *The Storage of Green Coffee ( Coffea Arabica): Decrease of Viability and Changes of Potential Aroma Precursors*. Annals of Botany, **101**: 31-38
- Semmelroch P., Grosch W., 1996, *Studies on Character Impact Odorants of Coffee Brews*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **44**:537-543
- Serra F., Guillou C.G., Reinero F., Ballarin L., Cantagallo M. I., Wieser M., Iyer S.S., Héberger K., Vanhaecke F., 2005, *Determination of geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, **19**: 2111-2115
- Shilbayeh N.F., Iskandarani M.Z., 2004, *Quality Control of Coffee Using an Electronic Nose System*. American Journal of Applied Sciences, **1**: 2: 129-135
- Shin Kim Y., Seok Yang Y., Ha S.-Ch., Pyo H.-B., Choi Ch.A., 2005, *Miniaturized Electronic Nose System Based on a Personal Digital Assistant*. ETRI Journal, **27**: 5: 585-594
- Shittu T.A., Badmus B.A., 2009, *Statistical correlations between mineral element composition, product information and retail price of powdered cacao beverages in Nigeria*, Journal of Food Composition and Analysis, **22**: 212-217
- Silvarolla M.B., Mazzafera P., Muraro Alves de Lima M., 2000, *Caffeine content of Ethiopian Coffea Arabica beans*. Genetics and Molecular Biology, **23**: 1: 213-215
- Sivetz M., Desrosier N.W., 1979, *Coffee Technology*. AVI Publishing Company, Westport, Connecticut
- Soliman K.M., 2005, *Effect of Variety, Locality and Processing of Coffee Beans on the Detection and Determination of Aflatoxins*. International Journal of Agriculture & Biology, **7**: 1: 5-10

- Stalmach A., Mullen W., Nagai Ch., Crozier A., 2006, *On-line HPLC analysis of the antioxidant activity of phenolic compounds in brewed, paper – filtered coffee*. Brazilian Journal of Plant Physiology, **18**: 1: 253-262
- Steinhardt H., Holscher W., 1991, Storage related changes of low-boiling volatiles in whole beans. Proc. 19<sup>th</sup> ASIC Coll., Trieste
- Stephan A., Bücking M., Steinhardt H., 2000, *Novel analytical tools for food flavours*. Food Research International, **33**: 199-209
- Strathmann S., Pastorelli S., Simoneau C., 2005, *Investigation of interaction of active packaging material with food aroma compounds*. Sensors and Actuators B, **106**: 83-87
- Stuetz R.M., Engin G., Fenner R.A., 1998, *Sewage odour measurements using a sensory panel and an electronic nose*. Water Science and Technology, **38**: 3: 331-335
- Świdorski F., red. 1999, *Towaroznawstwo żywności przetworzonej*. Wydawnictwo SGGW, Warszawa
- Taylor A.J., 1996, *Volatile Flavor Release from Foods during Eating*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, **36**: 8: 765-784
- Tin Win D., 2005, *The Electronic Nose- A Big Part of Our Future*. Assumption University Journal of Technology, **9**: 1: 1-8
- Turek P., Chmielewski J., 2006, *Nos elektroniczny jako nowoczesne narzędzie w ocenie jakości wyrobów*. Zeszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej w Krakowie, **718**: 147-160
- Wang T.H., Shanfield H., Zlatkis A., 1983, *Analysis of trace volatile organic compounds in coffee by headspace concentration and gas chromatography – mass spectrometry*. Chromatographia, **17**: 8: 411-417
- Wintgens J.N., 2004, *Coffee: Growing, Processing, Sustainable Production*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Witkiewicz Z., 2005, *Podstawy chromatografii*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa
- Van der Stegen G.H.D., 2003, *Enhancement of coffee quality by mould prevention*, Food Control, **14**: 245-249
- Van der Vossen H.A.M., Browning G., 1978, *Prospects of selecting genotypes of Coffea Arabica. Which do not require tonic sprays of fungicide for increased leaf retention and yield*. The Journal of Horticultural Science and Biotechnology, **53**: 3: 225-234
- Van Ruth S.M., 2001, *Methods for gas chromatography – olfactometry: a review*. Biomolecular Engineering, **17**: 121-128



Viani R., 2002, *Global Perspectives in Coffee Quality Improvement*. Assumption University Journal of Technology, **6**:1: 152-158

Vincze I., Vatai G., 2004, *Application of nanofiltration for coffee extract concentration*, Desaliation. **162**: 287-294

Vitzthum O.G., Werkhoff P., Ablanque E., 1976, *Flüchtige Inhaltsstoffe des Rohkaffees*, 7<sup>th</sup> International Conference on Coffee, Hamburg,

Zawadzka-Ben Dor R., 2007, *Kawa w liczbach*. Przegląd Piekarski i Cukierniczy, **2007/7**: 74-75

[www.camo.com](http://www.camo.com)

[www.efixpolska.com](http://www.efixpolska.com)

[www.ico.org](http://www.ico.org)

[www.kaffeverband.de](http://www.kaffeverband.de)

## 8. SPIS TABEL

Tabela I-1. Charakterystyka porównawcza kaw wg gatunku.....	26
Tabela I-2. Porównanie składu chemicznego surowego ziarna kawy .....	28
Tabela I-3. Techniki palenia.....	37
Tabela I-4. Podstawowe zasady stosowane w nowoczesnej technologii palenia kawy .....	38
Tabela I-5. Odkrywczy związków lotnych i związki przez nich zidentyfikowane.....	45
Tabela I-6. Związki lotne odkryte przez Reichsteina i Stautingera.....	46
Tabela I-7. Zestawienie grup badawczych kawy i ich dokonań.....	47
Tabela I-8. Klasy i liczba związków lotnych w odniesieniu do grup.....	49
Tabela I-9. Klasy związków lotnych w kawie.....	51
Tabela I-10. Związki zapachowe zidentyfikowane za pomocą analizy AEDA w kawie palonej Arabika z Kolumbii.....	59
Tabela I-11. Związki zapachowe w kawie Arabika z Kolumbii zidentyfikowane przy użyciu GCOH.....	61
Tabela I-12. Przykładowe zastosowanie nosa elektronicznego.....	65
Tabela I-13. Wpływ wilgoci na kawę poddaną działaniu powietrza.....	68
Tabela I-14. Utrata związków lotnych podczas przechowywania <sup>a</sup> .....	73
Tabela I-15. Porównanie utraty związków lotnych w kawie ziarnistej i mielonej.....	74
Tabela I-16. Zawartość składników naparu kawy Arabika .....	77
Tabela I-17. Wady i zalety materiałów wykorzystywanych do produkcji opakowań.....	79
Tabela II-18. Wybór zmiennych do analizy funkcji dyskryminacji.....	103
Tabela II-19. Średnie zmienne kanoniczne .....	104
Tabela II-20. Macierz klasyfikacji.....	106
Tabela II-21. Funkcje klasyfikacyjne .....	107
Tabela II-22. Wybór zmiennych do analizy funkcji dyskryminacji.....	107
Tabela II-23. Średnie zmienne kanoniczne .....	109
Tabela II-24. Macierz klasyfikacji.....	111
Tabela II-25. Wybór zmiennych do analizy funkcji dyskryminacyjnej .....	112
Tabela II-26. Średnie zmienne kanoniczne .....	113
Tabela II-26. Macierz klasyfikacji.....	116
Tabela II-27. Ładunki czynnikowe.....	119
Tabela II-28. Wyniki badań kawy Robusta (Wietnam) i Arabika (Kolumbia).....	121
Tabela II-29. Wyniki badań kawy Arabika i Robusta różnego pochodzenia .....	122

Tabela II-30. Wartości własne.....	126
Tabela II-31. Ładunki czynnikowe.....	128
Tabela II-32. Wartości własne.....	130
Tabela II-33. Ładunki czynnikowe.....	132
Tabela II-34. Wartości własne.....	134
Tabela II-35. Ładunki czynnikowe.....	136
Tabela II-36. Zawartość wilgotności w kawach świeżych .....	138
Tabela II-37. Kwasowość w kawach świeżych .....	138
Tabela II-38. Zawartość wyciągu wodnego w kawach świeżych .....	139
Tabela II-39. pH kaw świeżych.....	139
Tabela II-40. Zawartość popiołu ogólnego.....	139
Tabela II-41. Zawartość popiołu nierozpuszczalnego w 10 % HCl .....	139
Tabela II-42. Ładunki czynnikowe.....	146
Tabela II-43. Wartości własne.....	147
Tabela II-44. Wartości własne.....	148
Tabela II-45. Ładunki czynnikowe.....	149
Tabela II-46. Wartości własne.....	151
Tabela II-47. Ładunki czynnikowe.....	151
Tabela II-48. Wartości własne.....	153
Tabela II-49. Ładunki czynnikowe.....	153
Tabela II-50. Wartości własne.....	155
Tabela II-51. Ładunki czynnikowe.....	155

## 9. SPIS RYSUNKÓW

Rysunek I-1. Kawowiec wg Linneusza .....	22
Rysunek I-2. Plantacja kawy .....	23
Rysunek I-3. Kwiat kawowca.....	24
Rysunek I-4. Krzew kawowy .....	24
Rysunek I-5. Przekrój przez owoc kawowca.....	25
Rysunek I-6. Owoc kawowca.....	26
Rysunek I-7. Zbiór jednokrotny .....	31
Rysunek I-8. Zbiór wielokrotny .....	32
Rysunek I-9. Zbiór mechaniczny.....	32
Rysunek I-10. Patio do suszenia kawy (lewy) zaraz po zbiorach; wysuszone ziarno.....	33
Rysunek I-11. Etapy procesu przetwarzania kawy metodą moką.....	33
Rysunek I-12. Proces palenia ziarna kawowego-główne aspekty .....	37
Rysunek I-13. Sposoby tworzenia substancji zapachowych .....	42
Rysunek I-14. Przekrój poprzeczny głowy człowieka z zaznaczonymi najważniejszymi obszarami recepcji substancji zapachowych .....	43
Rysunek I-15. Model reakcji Maillarda.....	52
Rysunek I-16. Przykładowy chromatograf.....	63
Rysunek I-17. Porównanie percepcji zapachu przez człowieka i elektroniczny nos .....	66
Rysunek II-18 Chromatograf gazowy .....	92
Rysunek II-19 Osiągnięcie stanu równowagi pomiędzy fazą gazową (G) a fazą ciekłą lub stałą (S) w szczelnie zamkniętej fiołce.....	92
Rysunek II-20. Elektroniczny nos .....	94
Rysunek II-21. Szklana fiołka .....	95

## 10. SPIS WYKRESÓW

Wykres I-1. Czołowi producenci kawy na przestrzeni lat 1990-2010 (w mln ton).....	11
Wykres I-2. Struktura geograficzna światowej produkcji kawy (w mln ton) .....	12
Wykres I-3. Wielkość produkcji kawy w latach 2007-2010 z podziałem na gatunki kaw (w mln ton) .....	13
Wykres I-4. Import kawy surowej do Polski w latach 1930-1975 (w tys. ton).....	14
Wykres I-5. Import kawy surowej do Polski w latach 1980-2010 (w tys. ton).....	15
Wykres I-6. Spożycie kawy w Polsce w przeliczeniu na jednego mieszkańca w latach 2007-2009 (w kg) .....	16
Wykres I-7. Spożycie kawy w Unii Europejskiej w przeliczeniu na jednego mieszkańca w 2009 roku (w kg).....	16
Wykres I-8. Spożycie kawy w Europie i na świecie w przeliczeniu na jednego mieszkańca w roku 2009 (w kg).....	17
Wykres I-9. Segmentacja rynku kawy w ujęciu wartościowym w 2009 (w %).....	18
Wykres I-10. Segmentacja rynku kawy pod względem wielkości sprzedaży w 2009 (w %) ..	19
Wykres I-11. Identyfikacja związków lotnych w latach 1957-2001 .....	44
Wykres I-12. Porównanie zawartości związków lotnych w ziarnach kawy zielonej i kawy palonej.....	50
Wykres I-13. Zmiany w profilu zapachu świeżo mielonej kawy .....	72
Wykres I-14. Zawartość pH w zależności od gatunku kawy .....	78
Wykres II-15. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej .....	104
1 i 2 – kawa Jacobs Krönung .....	104
Wykres II-16. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej .....	105
1 i 3 - kawa Jacobs Krönung.....	105
Wykres II-17. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej .....	106
2 i 3 – kawa Jacobs Krönung.....	106
Wykres II-18. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej .....	109
1 i 2 – kawa Astra .....	109
Wykres II-19. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej .....	110
1 i 3 – kawa Astra .....	110
Wykres II-20. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej .....	111
2 i 3 – kawa Astra .....	111
Wykres II-21. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej .....	114

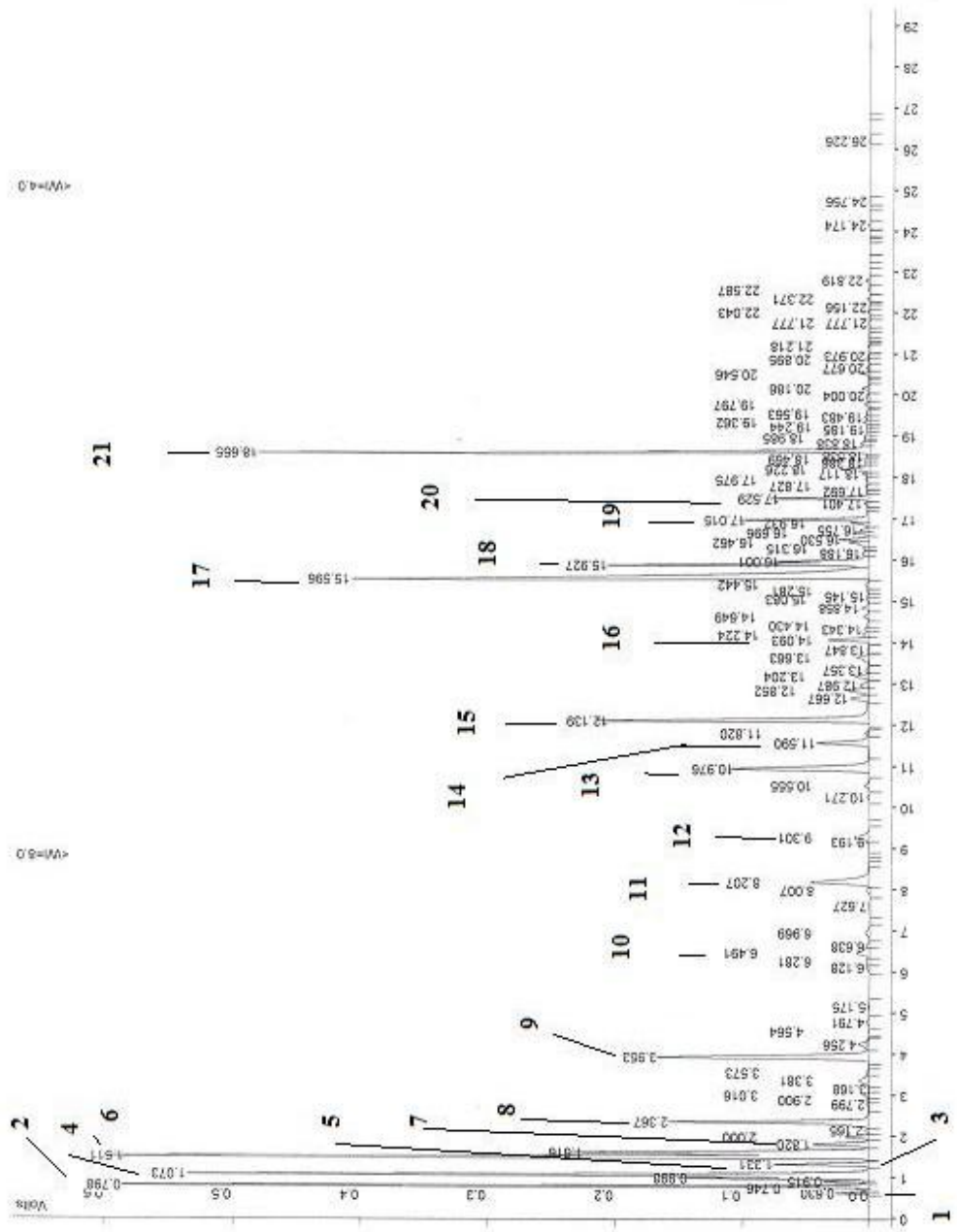
1 i 2 – kawa Marago .....	114
Wykres II-22. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej .....	115
1 i 3 – kawa Marago .....	115
Wykres II-23. Wykres rozrzutu wartości kanonicznych dla funkcji dyskryminacyjnej .....	116
1 i 3 – kawa Marago .....	116
Wykres II-24. Wykres osypiska .....	118
Wykres II-25. Próbkki kawy mielonej wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych .....	118
Wykres II-26. Zmiany zawartości kofeiny w % w zależności od sposobu upalenia kawy ....	124
Wykres II-27. Zawartość kofeiny w kawach w % o różnym pochodzeniu geograficznym ...	125
Wykres II-28. Wykres osypiska .....	126
Wykres II-29. Projekcja przypadków na płaszczyznę czynnika 1 x 2 .....	127
Wykres II-30. Projekcja zmiennych wykreślonych na płaszczyźnie dwóch składowych.....	129
Wykres II-31. Wykres osypiska .....	131
Wykres II-32. Projekcja przypadków na płaszczyźnie dwóch głównych składowych .....	132
Wykres II-33. Projekcja zmiennych na płaszczyźnie dwóch składowych .....	134
Wykres II-34. Wykres osypiska .....	135
Wykres II-35. Projekcja przypadków na płaszczyźnie dwóch składowych głównych .....	136
Wykres II-36. Zmiany zawartości wilgotności w kawach przechowywanych .....	140
Wykres II-37. Zmiany zawartości kwasowości w kawach przechowywanych.....	141
Wykres II-39. Zmiany zawartości wyciągu wodnego w kawach przechowywanych.....	142
Wykres II-40. Zmiany zawartości kofeiny w zależności od sposobu zaparzania .....	143
Wykres II-41. Wykres osypiska .....	145
Wykres II-42. Rzut przypadków na płaszczyznę czynników 1 i 2.....	145
Wykres II-43. Wykres osypiska .....	147
Wykres II-44. Projekcja przypadków na płaszczyznę dwóch głównych składowych .....	148
Wykres II-44. Wykres osypiska .....	150
Wykres II-45. Projekcja przypadków na płaszczyźnie dwóch głównych składowych .....	150
Wykres II-46. Wartość osypiska .....	152
Wykres II-47. Rzut przypadków na płaszczyznę czynnika 1 i 2.....	152
Wykres II-48. Wykres osypiska .....	154
Wykres II-49. Rzut przypadków na płaszczyznę czynnika 1 i 2 – kawa Jacobs Krönung ....	154
Wykres II-50. Wykres osypiska .....	156
Wykres II-51. Projekcja przypadków na płaszczyźnie dwóch głównych składowych – .....	156

kawa Jacobs Balance.....	156
Wykres II-52. Korelacje ładunków zmiennych.....	157
Wykres II-53. Próbkki kaw ziarnistych i mielonych wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych.....	158
Wykres II-54. Próbkki kaw świeżych mielonych wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych .....	159
Wykres II-55. Próbkki kaw mielonych przechowywanych wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych.....	160
Wykres II-56. Próbkki kawy Astra w oparciu o sześć badań wykreślone na płaszczyźnie ..... dwóch głównych składowych .....	161
Wykres II-57. Próbkki kawy Marago w oparciu o sześć badań wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych .....	161
Wykres II-58. Próbkki kawy Balance w oparciu o sześć badań wykreślone na płaszczyźnie dwóch głównych składowych .....	162

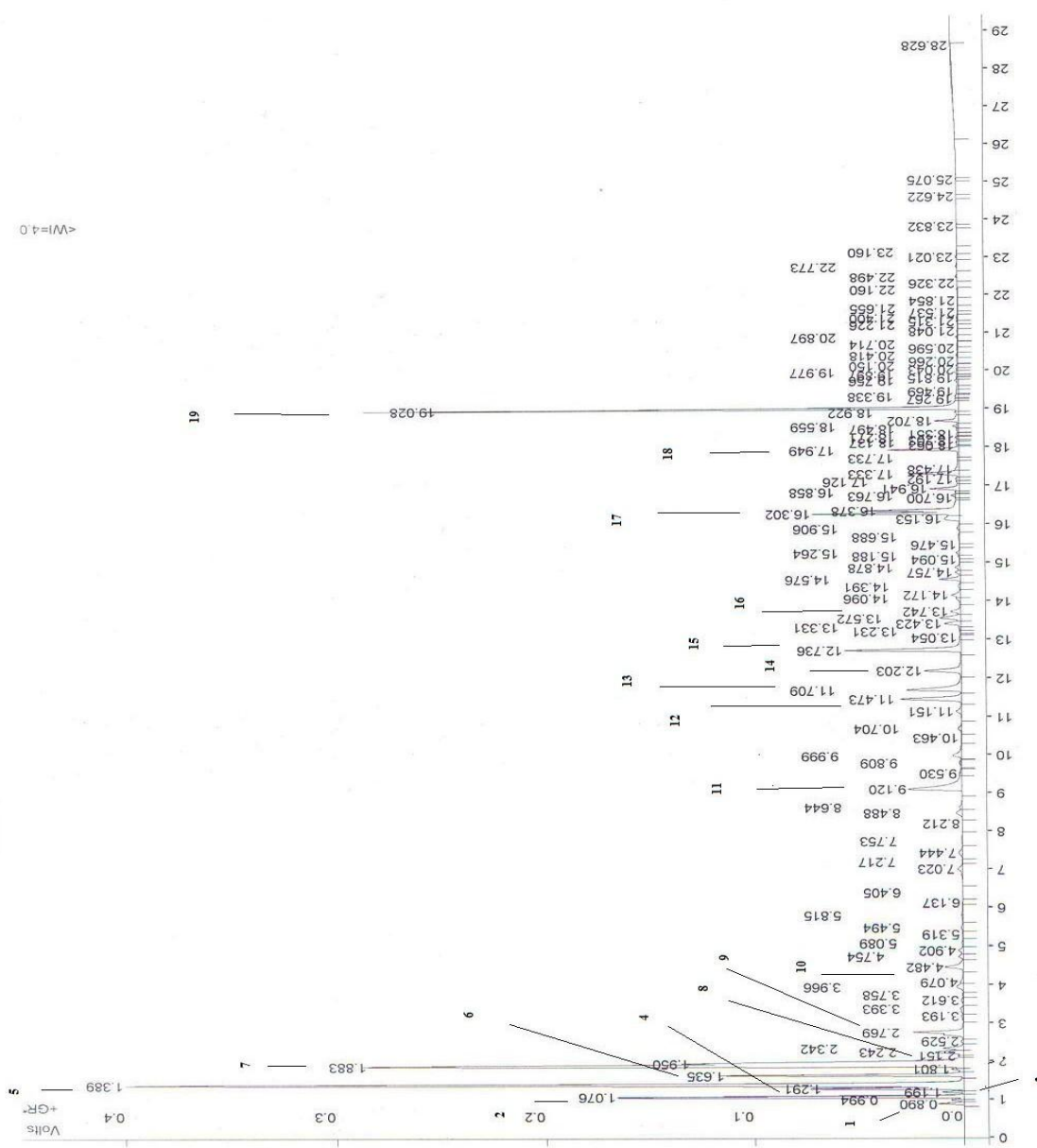
## **11. ANEKS**

1. Chromatogram związków lotnych kawy Astra – etap pierwszy .....	185
2. Chromatogram związków lotnych kawy Astra – etap trzeci.....	186
3. Chromatogram związków lotnych kawy Marago – etap trzeci .....	187
4. Chromatogram związków lotnych kawy Jacobs Krönung – etap trzeci.....	188
5. Chromatogram związków lotnych kawy Jacobs Balance – etap trzeci .....	189

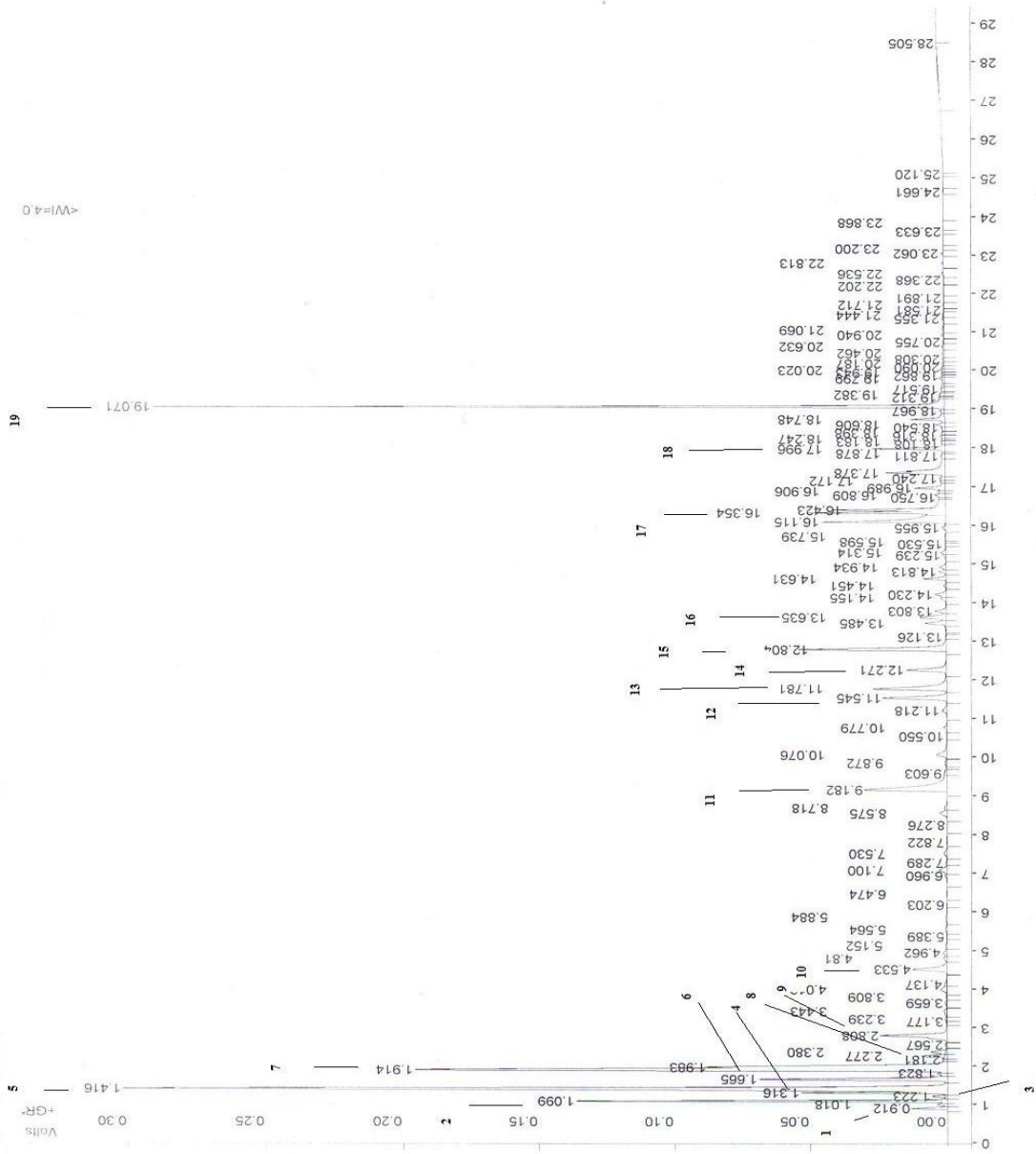




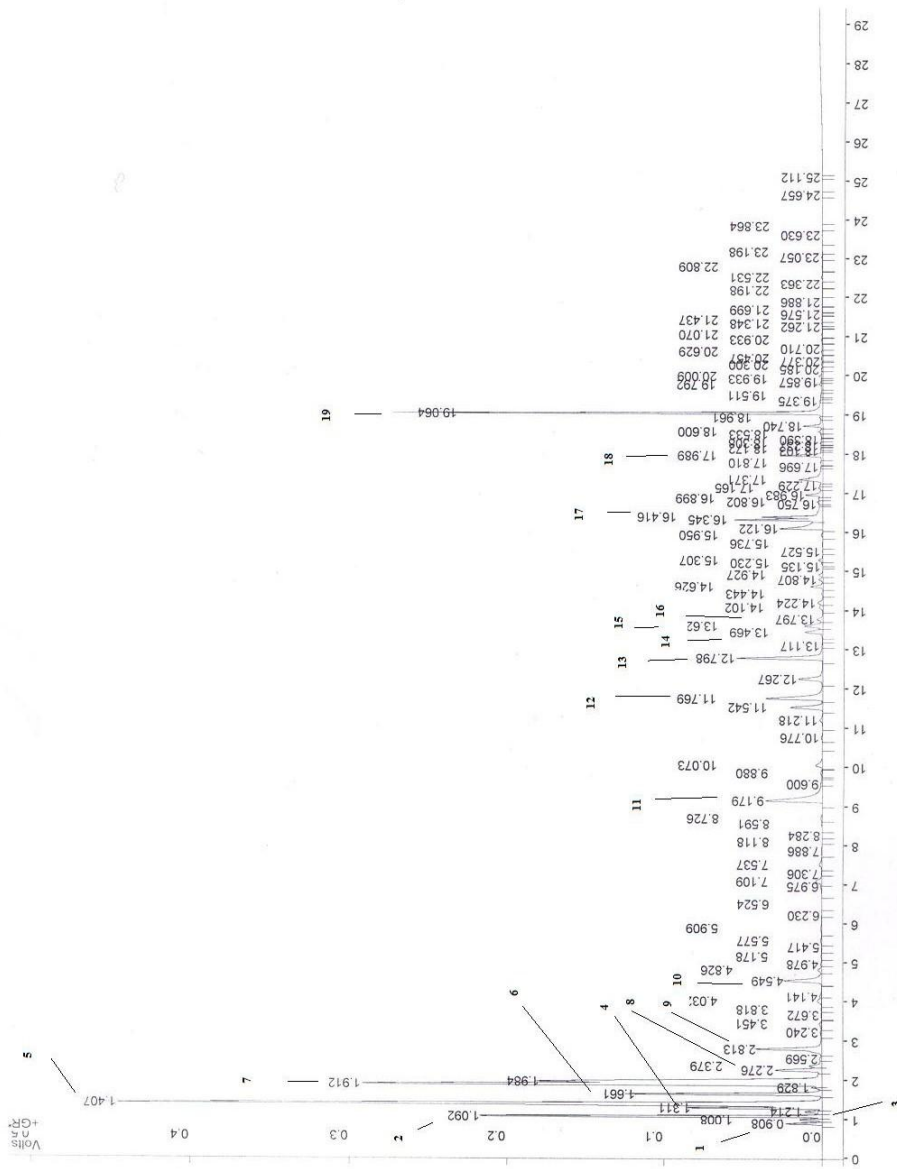
1. Chromatogram związków lotnych kawy Astra – etap pierwszy



2. Chromatogram związków lotnych kawy Astra – etap trzeci



3. Chromatogram związków lotnych kawy Marago – etap trzeci



4. Chromatogram związków lotnych kawy Jacobs Krönung – etap trzeci

