

ASIC

**Association Scientifique
Internationale du Café**

6ème

**COLLOQUE INTERNATIONAL
SUR LA CHIMIE DES CAFES**

6.

**COLOQUIO INTERNACIONAL SOBRE
LA QUIMICA DE LOS CAFES**

6th

**INTERNATIONAL COLLOQUIUM
ON COFFEE CHEMISTRY**

6.

**INTERNATIONALER KONGRESS
ÜBER KAFFEECHEMIE**

Bogotá, 4 - juin 1973 1974

SIXIEME COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA CHIMIE DES CAFES VERTS, TORREFIES ET LEURS DERIVES

Bogotá, 4-9 Juin 1973

Liste des participants	7
Séance Inaugurale :	
- Discours de M. Hernan VALLEJO MEJIA	15
- Discours de M. Marco QUIJANO RICO	17
Communications :	
Documentation, Information et Normalisation	
- Recent reports on the chemistry and technology of coffee : a review, R.F. SMITH	18
- Dix années de travaux ASIC sur la chimie des cafés : résultats esperances, P. NAVELLIER	28
- Progrès réalisés en agronomie caféière : perspectives d'avenir, R. COSTE	34
- Estudio econométrico de la función consumo para el café en algunos países industrializados, L.F. TAPIAS	41
Méthodes d'Analyse et Composition Chimique	
- Influence éventuelle de diverses fumures sur les teneurs en acides chlorogéniques et en caféine de grains de caféiers cultivés, F. CHASSEVENT, S. GERWIG, M. BOUHARMONT.....	57
- Der heutige Stand der Kaffeechemie, H. STREULI	61
- Nanospurenanalytik an Kaffeeearoma durch Tieftemperatur-Gas-Chromatographie, R.E. KAISER	73
- Combined Gas Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry for identification and structure elucidation of organic compounds in natural product research, J. ROBOZ	81
- Moderne Methoden der Elementenanalyse und ihre mögliche Anwendung an Proben biologischen Ursprungs, H. WAENKE, H. PALME, B. SPETTEL und E. JAGOUTZ	89
- Analyse chromatographique des espaces de tête des fèves défectueuses, M. BAREL, F. CHALLOT, D. HAHN, J.C. VINCENT.....	95
- Análisis instrumental por activación con neutrones térmicos de algunas muestras de café, M. QUIJANO RICO, B. SPETTEL	102

- Méthodes de recherche dans la chimie des substances naturelles, D. REYMOND	106
- Relationship between some organic compounds of Brazilian green coffee with the quality of the beverage, H.V. AMORIM et.al.	113
- The determination of 3,4-benzpyrene in coffee products, R.G.K. STROBEL	128
- Acide chlorogénique dans des variétés régionales d'Angola, H. VILAR, L.A. BRANCO FERREIRA	135
- Isolement d'un principe amer cristallisé des graines d'un Mascarocoffea Coffea Vianneyi Leroy, J. de ROSTOLAN, M. HAMONNIERE, J. POISSON	142
- Contribution à l'étude des Mascarocoffea, F. CHASSEVENT, G. DALGER, et.al.	147
- Freeze concentration of vegetable juices and infusions, W.H.J.M. VAN PELT	155
- Influencia del modo de preparación de muestras de café tostado colombiano sobre la concentración de radicales libres determinado por el método E.S.R., L.C. HERNANDEZ et.al.	163
- Estudio de la señal ancha de resonancia magnética nuclear (Resonancia de Protones) en muestras de café colombiano preparado en diferentes condiciones, J. DIAZ S., et.al.	172
- Chemical and sensory evaluation of the main Brazilian instant coffees, E. ANGELUCCI et.al.	178
 Chimie dans ses relations avec la technologie	
- Análisis por E.S.R. de café liofilizado después de la ruptura del vacío del liofilizador con diferentes gases, M. QUIJANO RICO, et.al.	184
- Ueberblick über den heutigen Stand der Verpackungstechnik für Röstkaffee unter besonderer Berücksichtigung der Aromaerhaltung, R. RADTKE	188
- Comparison of changes in roasted coffee beans in pressurized oxygen free vs. atmospheric roasters, M. SIVETZ	199
- Effect of process conditions in drying coffee extract and other liquid foods on aroma retention, H.A.C. THIJSEN	222
- Preparation of coffee extracts by continuous extraction, O.G. KJAERGAARD	234
- Einfrieren von Kaffee-Extrakt und kontinuierliche Gefriertrocknung auf den Tellerrockner, P. ORLIN	240
- Processing costs by freeze-drying of coffee, U. POULSEN	255
- Producción de Fungi Imperfecti a partir de las aguas de desecho de los beneficios húmedos de café, C. ROLZ et.al.	260
- Evolution de plusieurs caractéristiques d'un café Arabica au cours d'un stockage experimental effectué à cinq humidités relatives et quatre températures différentes, J.L. MULTON et. al.	268
- Kühlkonservierung bei der Lagerung von Kaffee, H.J. BAUDER	278
- Etude et construction d'un simulateur d'ambiance, J. RILLING	284
- Purificación de aguas residuales del beneficiado de café mediante tratamiento químico, R.A. OROZCO S.	290

ASIC BOGOTA (1973)

Caractères organoleptiques et effets physiologiques	
- Opinions about coffee among doctors and laymen in eastern Switzerland, S. HEYDEN	297
- Effects of coffee on cardiovascular disease and related risk factors from the medical stand- point, S. HEYDEN	304
- Beitrag von Dr. R. ULRICH	308
- The role of pyrazine compounds in the flavor of coffee, G.V. ODELL	312
- East African Mild Arabica Coffee. Quality characteristics associated with green coffee volatiles. Part I : Dimethyl Sulphide. A. GIBSON	319
- East African Mild Arabica Coffee. Quality characteristics associated with green coffee volatiles. Part II : Solai Flavour. A. GIBSON	325
- Carbonsäurehydroxytryptamide und Alkalifarbzahlen in Rohkaffees als analytische Hilfsmittel von Röstkaffee Genusswert und Bekömmlichkeit. J. WURZIGER	332
- Die Wirkung von Chlorogensäure, Kaffeesäure und Chinensäure nach i.v. Applikation auf den Gallefluss der Ratte. G. CZOK	343
Rapport de synthèse	352
Allocutions de clôture	355



Pierre Edouard Navellier

26. 3. 1906

1. 9. 1973

La mort de Pierre Navellier nous a surpris profondément, à tous ceux qui avons affaire avec la recherche sur les cafés.

Il a été l'un des pionniers dans l'application de la méthode scientifique à leur étude et nous laisse une riche moisson de travaux de recherche de grande qualité.

Avec René Coste et Ernesto Illy il a été l'un des membres fondateurs de l'ASIC où il s'acquitta de ses fonctions de Conseiller Scientifique avec un dévouement et une dynamique exemplaires.

Pierre Navellier connaissait bien la fertilité de sa tâche et le fait qu'elle n'avait pas de frontières.

L'ASIC perd l'un de ses plus efficaces collaborateurs, le monde scientifique du café un grand chercheur et un inoubliable ami.

LISTE DES PARTICIPANTS

Allemagne

- BEIL K. - Arko GmbH, D-236 Wählstedt
- CZOK G. - Pharmakologisches Institut der Universität, Martinistrasse 53, D-2 Hamburg 20
- EICHLER O. - Gutleuthofweg 18, D-69 Heidelberg
- GARLOFF H. - General Foods GmbH, Lornsenstrasse, D-22 Elmshorn
- KAISER R.E. - Institut für Gaschromatographie, Dr. Dahlemstrasse 9, D-6702 Bad Dürkheim
- MOHR E. - Institut für Genussmittelforschung, Klaus Grothstrasse 33, D-207 Ahrensburg
- MENTHE J. - Koffeinfrei Kaffee GmbH, Werner Siemens Strasse 80-84, D-2 Hamburg 74
- ORLIN H.P. - Krauss Maffei A.G., Krauss Maffeistrasse 2, D-8000 München 50
- RADTKE Rosemarie - Institut für Lebensmitteltechnologie und -verpackung, Bäumlstrasse 11, D-8 München
- SCHULTHEISS W. - Arbeitsgemeinschaft der Hersteller von Löslichem Kaffee, Kelkheimerstrasse 10, D-638 Bad Homburg
- SPETTEL B. - Max Planck Institut für Chemie, Saarstrasse 23, D-65 Mainz
- ULRICH R. - Staatliches Gesundheitsamt, Friedrich Misslerstrasse 7, D-28 Bremen
- VITZTHUM O. - Hag Aktiengesellschaft, Hagstrasse 3, D-2800 Bremen
- WAENKE H. - Max Planck Institut für Chemie, Saarstrasse 23, D-65 Mainz
- WUEST K. - Cretzschmarstrasse 13, D-6 Frankfurt am Main
- WUEST Yolli - Cretzschmarstrasse 13, D-6 Frankfurt am Main
- WURZIGER J. - Hygienisches Institut der Hansestadt Hamburg, Gorch-Fock-Wall 15-17, D-1 Hamburg 36

Bélgique

- RAMPINI L. - Commission des Communautés Europeenes, Rue de la Loi 200, B-1040 Bruxelles
- VOS G. - Commission des Communautés Europeenes, Rue de la Loi 200, B-1040 Bruxelles

Brésil

- AMORIM H.V. - Escola Superior de Agricultura "Luis de Querioz", Caixa Postal 9, Piracicaba, S.P.
- ANGELUCCI E. - Instituto de Tecnologia de Alimentos, Caixa Postal 139, Campinas, São Paulo

- WEINBERGER J.G. - Companhia Cacique de Café Soluvel, Caixa Postal 1769, Londrinas, Paraná
- Canada
- FAIRBAIRN N. - General Foods Corporation, Yonge Street 2200, Toronto
- Colombie
- ABLANQUE E. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- ALBIS E. - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- ALEGRIA A. - Universidad del Valle del Cauca, Cali
- ALVARADO N. - Instituto Colombiano Agropecuario, ICA, Apartado Aéreo 7984, Bogotá
- ALVAREZ Estela de - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- ARROYO A. - Instituto de Asuntos Nucleares, Calle 26 Carrera 50, Bogotá
- AYALA J. - Fondo Colombiano de Investigaciones Científicas, Calle 13 Nr. 7-64, Bogotá
- AYARZA M.A. - Instituto Colombiano Agropecuario, ICA, Apartado Aéreo 7984, Bogotá
- BUCKLE Teresa de - Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Carrera 30 Nr. 52A-77, Bogotá
- CABRERA J. - Calle 58A Nr. 19-28, Bogotá
- CAJIAO Fabiola de - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- CALLE H. - Colegio Mayor de Caldas, Manizales
- CAMACHO Leonor de - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- CARRILLO Lila - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- CARRILLO I.F. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- CENDALES M. - Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Carrera 30 Nr. 52A-77, Bogotá
- COLMENARES J. - Carrera 65 Nr. 5 - 67, Cali
- CHAPARRO F. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Carrera 30 Nr. 52A-77, Bogotá
- CHARRY A.A. - Carrera 28 Nr. 12-47, Bogotá
- DE ARGAEZ E. - Division Stokes Pennwalt Corporation, Calle 18A Nr. 50-55, Bogotá
- DE LOS RIOS G. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- DELGADILLO R. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- DIAZ J. - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- ECHEVERRY S. - Centro Nacional de Investigaciones del Café, CENICAFE, Apartado Aéreo 715 Chinchiná (Caldas)
- ESTRADA Ruth de - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá

- EWERT M. - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- FELSNER G. - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- FERNANDEZ O. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- FERREIRA S. - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- FRITSCH G. - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- GALVIS D. - Calle 51 Nr. 4 - 71, Bogotá
- GOMEZ A. - Centro Nacional de Investigaciones del Cafe, CENICAFE, Apartado Aéreo 715, Chinchiná, (Caldas)
- GOMEZ G. - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- GONZALEZ H. - Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja (Boyacá)
- GUTIERREZ A. - Sociedad de Químicos e Ingenieros Químicos de Colombia, Av. Jimenez 8-74, Bogotá
- GUZMAN Rosa - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- HERNANDEZ L.C. - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- HERNANDEZ Norma - Centro Nacional de Investigaciones del Café, CENICAFE, Apartado Aéreo 715, Chinchiná (Caldas)
- HINESTROSA F. - Universidad Externado de Colombia, Bogotá
- JARAMILLO J.F. - Centro Nacional de Investigaciones del Cafe, CENICAFE, Apartado Aéreo 715, Chinchiná (Caldas)
- JARAMILLO S. - Centro Nacional de Investigaciones del Café, CENICAFE, Apartado Aéreo 715, Chinchiná (Caldas)
- KLIGMAN F. - Division Stokes Pennwalt Corporation, Calle 18A Nr. 50-55, Bogotá
- LALINDE J. - Industria Colombiana de Café, COLCAFE, Apartado Aéreo 625, Medellín
- LOPEZ M. - ALMACAFE, Carrera 7 Nr. 14-23, Bogotá
- LOPEZ T.C. - Carrera 28 Nr. 45-10 Apt. 101, Bogotá
- LORA R. - Instituto Colombiano Agropecuario, ICA, Apartado Aéreo 7984, Bogotá
- MARTINEZ VILLALBA B. - Industrias Alimenticias "La Constancia", Bucaramanga
- McCORMICK A. - Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Carrera 30 Nr. 52A-77, Bogotá,
- MEJIA M.T. - Avenida Caracas 44-45, Bogotá
- MEJIA A. - Cafés Don Quijote, Medellín
- MEJIA C. - Cafés Don Quijote, Medellín
- MONTENEGRO V. - Universidad de Nariño, Pasto
- MORENO G. - Centro Nacional de Investigaciones del Cafe, CENICAFE, Apartado Aéreo 715, Chinchiná (Caldas)

- MUELLER H.P. - Sulzer Escher Wyss (COMTECO) Carrera 7 Nr. 33-75, Bogotá
- NAVARRO J.G. - Centro Nacional de Investigaciones del Cafe, CENICAFE, Apartado Aéreo 715, Chinchiná (Caldas)
- OSORIO A. - Calle 71 Nr. 1 - 17E, Bogotá
- PAEZ E. - Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga
- PARDO S. - Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga
- PARDO H. - Compañía Colombiana de Productos Lácteos, CICOLAC, Calle 53 Nr. 13-27, Bogotá
- PINO J. - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- PRADILLA J. - Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga
- POLANIA Ines de - Carrera 27 Nr. 49 - 32, Bogotá
- PUNTES A. - Centro Nacional de Investigaciones del Café, CENICAFE, Apartado Aéreo 715, Chinchiná (Caldas)
- QUIJANO RICO M. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- RESTREPO E.E. - Carrera 67 Nr. 10A-35, Bogotá
- REYES C. de - Bogotá
- ROCHA D. - Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Carrera 30 Nr. 52A-77, Bogotá
- RICO CALLE F. - Industria Colombiana de Cafe, COLCAFE, Apartado Aéreo 625, Medellín
- RODRIGUEZ E. - Bogotá
- RODRIGUEZ J.L. - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- RODRIGUEZ J. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Calle 57 Nr. 35A-28, Bogotá
- SANCHEZ J. - Universidad de los Andes, Carrera 1E Nr. 18-19, Bogotá
- SANDOVAL F. - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- SIEBELS K. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- STAMBUK J. - Servicios Industriales Especializados, Calle 43 Nr. 28-10, Bogotá
- TABARES M.E. - Universidad de Pereira, Risaralda
- TAPIAS L.F. - Universidad Externado de Colombia, Bogotá
- TEPPA F. - Compañía Colombiana de Productos Lácteos, CICOLAC, Calle 53 Nr. 13-27, Bogotá
- TORO P.P. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- VALDES H. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- VALENCIA A. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 715, Bogotá
- VALENCIA G. - Centro Nacional de Investigaciones del Cafe, CENICAFE, Apartado Aéreo 715, Chinchiná (Caldas)

- VALENCIA P.F. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- VALENZUELA G. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- VELASQUEZ J. - Industria Colombiana de Café, COLCAFE, Apartado Aéreo 625, Medellín
- VELASQUEZ J.M. - Transversal 26 Nr. 53B - 16, Bogotá
- VILLALOBOS Margy - Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Carrera 30 Nr. 52A-77, Bogotá
- WEISSENBACH S. - Centro Nacional de Investigaciones del Café, CENICAFE, Apartado Aéreo 715, Chinchiná (Caldas)
- YOUNG N. - Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Carrera 30 Nr. 52A-77, Bogotá
- YOUNG Teresa de - Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Carrera 30 Nr. 52A-77, Bogotá
- ZARATE N. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- ZULUAGA D.G. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Apartado Aéreo 3938, Bogotá
- ZULUAGA VASCO J. - Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Carrera 30 Nr. 52A-77, Of.167 Bogotá

Costa Rica

- CLEVES R. - Oficina del Café, Avenidas 18 y 20, San José
- LIZANO C.L. - Oficina del Café, Avenidas 18 y 20, San José
- MALUGANI Ma. Dolores - Centro Interamericano de Documentos e Información, IICA-CIDIA, Turrialba
- OROZCO R.A. - Compañía de Productos Químicos Lumen Ltda, Apartado Postal 3763, San José

Danemark

- ANDRESEN E. - Niro Atomizer, Gladsaxvej 305, 2860 Søborg
- POULSEN U. - A/S Atlas, Baltorpvej 154, 2750 Ballerup (Copenhague)

Equateur

- PHILLIPS S. - Solubles Instantáneos C^o. A., Avenida C.J. Arosemena Kilómetro 2, Guayaquil

Espagne

- TRIAS VIDAL DE LLOBATERA J. - Sec-Aliment, Rosellón 184, Barcelona 8
- OBRADOR PONT J. - Sec-Aliment, Rosellón 184, Barcelona 8

Etats Unis

- ADINOLFI J. - Pan American Coffee Bureau, Ave. Americas 1350, New York
- BYER E.M. - Oregon Freeze Drying Foods, Albany

- FLOOD D.T. - Icore/Acorex Corporation, Clyde Avenue 485, Mountain View, California
- GRAHAM H.N. - Thomas J. Lipton Incorporated, 800 Sylvan Avenue, Englewood, Cliffs, 07632, N.J.
- HEYDEN S. - Duke University, Medical Center, Durham, South Carolina
- LEVENSON H. - General Foods Corporation, North Street 250, White Plains 10625, N.Y.
- LOCKHART E. - The Coca Cola Company, P.O. Box 1734, Atlanta G.A. 63108
- NUTTING L. - Hills Brothers Coffee Inc., Harrison 2, San Francisco
- ODELL G.V. - Oklahoma State University, Stillwater 74074
- REEVES R. - General Foods Corporation, 250 North Street, White Plains 10625
- SANDERSON G.W. - Thomas J. Lipton Incorporated, 800 Sylvan Avenue, Englewood Cliffs. 07632, N.J.
- SIVETZ M. - Sivetz Consulting Firm, Elmwood Drive 3635, Corvallis N.W.
- STROBEL R.G.K. - The Procter and Gamble Company, P.O. Box 38175, Cincinnati, Ohio 45247
- WILHELM C.B. - General Foods Corporation, 250 North Street, White Plains 10625
-
- France
- CALMETTES G. - Etablissements CALMETTES S.A., Rue Baudin 87, Levallois
- CAMBRONY H.R. - Institut Français du Café et du Cacao, 34, rue des Renaudes, Paris 17e
- CAPOT J. - Institut Français du Café et du Cacao, 34, rue des Renaudes, Paris 17e
- CHASSEVENT Françoise - Institut Français du Café et du Cacao, 45 bis, Av. de la Belle-Gabrielle, 94 Nogent/Marne
- COLLOT Jacqueline - Institut Français du Café et du Cacao, 34, rue des Renaudes, Paris 17e
- COSTE R. - Institut Français du Café et du Cacao, 34, rue des Renaudes, Paris 17e
- HAHN Denise - Institut Français du Café et du Cacao, 45bis, Av. de la Belle-Gabrielle 94 Nogent/Marne
- HELLY J. - Office du Contrôle du Conditionnement, B.P. 663, Pointe Noire, Rép. populaire du Congo
- MARCADET R. - Association des Fabricantes de Café Soluble, rue de 4 Septembre, Paris 12e.
- MULTON J.L. - Station de Biochimie et Physico-chimie des Céréales, CERDIA, 91 Massy
- NAVELLIER P. - Institut Français du Café et du Cacao, 34, rue des Renaudes, Paris 17e
- PLATEL CH. - Firmes Café Collet, rue de Valmy 11, Calais
- VINCENT J.C. - Institut Français du Café et du Cacao, Laboratoires de Recherches, 45bis, Ave. de la Belle-Gabrielle, 94 Nogent/Marne
-
- Grande-Bretagne
- FARRER P.M. - J. Lyons & Co. Ltd., 327/347 Oldfield Lane, Greenford

Guatemala

- MENCHU J.F. - Instituto Centroamericano de Investigaciones, I.C.A.I.T.I., Av. Reforma 4-47, Zona 10, Guatemala

Italie

- ILLY E. - Illycaffè S.P.A., Via Flavia 110, Trieste
RUZZIER Licia - Illycaffè S.P.A., Via Flavia 110, Trieste

Kenya

- GIBSON A. - East African Industrial Research Organization, E.A.I.R.O., P.O. Box 30650, Nairobi

Norvège

- ARNET K. - Samas, Arnet, Aamodt A/S, Oslo
BAANRUD R. - A/S Rebaa, Oslo
KJELDSBERG F. - R. Kjeldsberg A/S, Trondheim
OLAISEN B. - A/S Kaffeindustri, Osterhausgt. 8, Oslo 1
STEENSTRUP K. - Svensen & Steenstrup, Oslo
WELLEROP L.A. - Den Norske Komite for Kaffeopplysning, Osterhausgt. 8, Oslo 1

Pays-Bas

- DE HEUS J.G. - D.E.J. International Research Company B.V., Keulsekade 143, Utrecht
SPORENBERG G. - Grenco B.V., P.O. Box 304, s'Hertogenbosch
THIJSSSEN H.A.C. - D.E.J. International Research Company B.V., Keulsekade 143, Utrecht
VAN NISTLEROOIJ M.G.J. - Grenco B.V., P.O. Box 304, s'Hertogenbosch
VAN PELT W. - Grenco B.V., P.O. Box 304, s'Hertogenbosch
VELHOEN L. - Grenco B.V., P.O. Box 304, s'Hertogenbosch
VERHAAR G. - Royal Tropical Institute, Mauritskade 65, Amsterdam

Portugal

- ALMEIDA RIBEIRO F. - Missão de Estudos Agronómicos do Ultramar, Sítio do Carrascal, Tapada da Ajuda, Lisboa
VILAR Hernanda - Missão de Estudos Agronómicos do Ultramar, Sítio do Carrascal, Tapada da Ajuda, Lisboa

Suisse

- REYMOND D. - Société d'Assistance Technique pour Produits Nestlé S.A., CH-1814 Tour de Peilz
- STREULI H. - Organisches-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76,
CH-8006 Zürich

Venezuela

- MORILLO A. - Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias, M.A.C., Rubio-Bramón



SESION DE APERTURA

Hernan Vallejo Mejía
Ministro de Agricultura

Señor Doctor Marco Quijano Rico, Presidente de la ASIC,
Señores Miembros de la Asociación Científica Internacional del Café,
Señoras y Señores,

Para mi es muy grato a nombre del Gobierno de Colombia instalar este Coloquio Científico sobre el Café. Ustedes bien saben que el café constituye el producto de exportación más importante de nuestro país. De él ha dependido el vigor de nuestra economía durante muchos años. En él tenemos una fuente de progreso y prosperidad en los años que vienen. De allí que a nombre del gobierno colombiano no instale con gran regocijo y gran optimismo y además a plauda el interés que todos y cada uno de vosotros tienen en el mejoramiento del mercado, en el fortalecimiento de la actividad cafetera en todos los países del mundo. Una de las preocupaciones del gobierno colombiano, se refiere precisamente a la investigación.

Somos concientes de que el avance tecnológico proviene casi en su exclusividad de los países más desarrollados.

Son ellos los que han venido dedicando recursos, en cuantías más o menos apreciables, para saber el futuro, el comportamiento, la composición de los productos producidos en los países en vía de desarrollo. Ya ha llegado el momento de que en ese esfuerzo de investigación participen, también activamente los países productores. Investigación que cubra todos los aspectos, no sólo los estudios de los suelos, la preparación de los cultivos, su desenvolvimiento, el tratamiento de las enfermedades, sino la recolección, el mercadeo, la transformación del productos.

El gobierno colombiano contando con fortuna, con la decidida participación, el entusiasmo, debo decirlo, de la Federación Nacional de Cafeteros, está dispuesto a hacer todo lo que esté a su alcance, para propiciar estas labores de investigación, en la que es importante que participen también los países consumidores.

Creemos, que en esta forma, acopiando experiencias, acopiando datos de carácter técnico y científico, entre todos unidos y coordinados, podremos avanzar aceleradamente.



Todos somos concientes de las perspectivas del café. Sabemos lo mucho que se ha hecho en el campo de la investigación científica. Vosotros pioneros de esta labor, al menos de un marco integrado, podreis aportarle a la economía de cada uno de nuestros países, algo muy importante, no sólo en el valor económico, sino como antecedente de unión de esfuerzos, de unión de propósitos, sirviendo aspiraciones comunes. De allí que, a nombre del Señor Presidente de la República y del gobierno colombiano, os deseé mucho éxito en este Coloquio. Desde ahora os anticipo, que vuestro trabajo va a tener benéficas repercusiones a corto, o mediano y largo plazo. Os invite a manteneros

en esa actitud de interés por el café y muy particularmente de interés por la investigación que a él corresponde. Y por sobre todo que este evento constituya un ejemplo, de lo mucho que podemos hacer con otros productos, que también merecen investigación. Investigación a la que aporten los países consumidores y los países productores.

Muchas gracias por haber aceptado la invitación que se os formuló, para concurrir a este importante evento. Espero que vuestra estadía en Colombia sea grata y fructífera. Para nosotros es un placer teneros en nuestro país que os acogemos con los brazos abiertos y gran satisfacción.



Dr. Marco Quijano Rico
Presidente de ASIC.

Dr. Marco Quijano Rico

Señor Ministro de Agricultura,
 Señoras y Señores,

Tengo la feliz oportunidad y el gran honor de presentarles en nombre de la Asociación Científica Internacional del Café y en el mío propio, en tierra colombiana nuestro mejor saludo y la más cordial bienvenida.

Debo agradecer a todos ustedes su presencia aquí, en particular a quienes procedentes de distantes países nos han venido a acompañar y a ilustrar durante este 60. Coloquio. Especialmente agradezco su participación a los miembros fundadores de la Asociación Científica Internacional del Café, Ingeniero René Coste, Señor Pierre Navellier y Doctor Ernesto Illy.

Ustedes saben que la creatividad del intelecto humano conlleva a manifestaciones concretas del progreso en todos los campos. A una mejor calidad de la vida, para una mayor proporción de hombres. Este es el fruto de la investigación científica a través de sus múltiples efectos.

Aquí estriba precisamente la importancia de la celebración de este 60. Coloquio en Bogotá. No sólo Colombia es un productor importante de café, sino como los demás países productores, en mayor o menor grado, es un país en vía de desarrollo, con toda la enorme problemática, que esta sencilla denominación implica.

Con sus conocimientos y con su experiencia en diferentes campos de la Ciencia, vienen ustedes a ilustrarnos y a fertilizar el intercambio intelectual, que esperamos copioso durante y como resultado de este 60. Coloquio. Ustedes están contribuyendo con su presencia aquí, a que se comprenda mejor cual es la importancia de la Investigación Científica y cual es su metodología de acuerdo con los patrones internacionales.

En muchos de los países productores, como en buena parte de los países en vía de desarrollo, coexisten graves problemas de nutrición y de educación con disponibilidades apreciables en recursos naturales.

La explotación adecuada y eficaz de los recursos naturales, exige en primer lugar la producción continua de conocimientos científicos en relación con sus propiedades específicas y potenciales. Estas investigaciones deben ser realizadas según las necesidades y objetivos de cada país, en el interior de éste, de acuerdo con los patrones y la metodología de la Ciencia internacional.

Hemos creído interesante para la apertura oficial de este 60. Coloquio, el escuchar una conferencia sobre algunos de los resultados de una empresa tecnológica y científica sin precedentes en la historia de la humanidad. Quién mejor aquí entre nosotros que el eminentísimo científico Dr. Heinrich Wänke, del Instituto Max Planck para la Química en Mainz, para hablarnos sobre el tema La Luna después del Programa Apolo.

También hemos querido rendir homenaje a quienes con su dedicada labor diaria cultivan y cuidan con esmero el café que muchos de ustedes degustan en sus países. Hemos traído para agradecer con canciones del campo colombiano a esta sesión, a los coros de campesinos, "Los Luceros de Oiba".

No quiero terminar, sin desearles una feliz y provechosa estadía en Bogotá, sin expresar mis mejores agradecimientos a la Organización Internacional del Café en Londres, a la Federación Nacional de Cafeteros de Colombia y a todos los patrocinadores de este 60. Coloquio.

Gracias por su atención.

RECENT REPORTS ON THE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF COFFEE : A REVIEW

R. F. Smith

58 Elmwood Road, Chiswick
London – England

Once again I have been invited to present a report on the publication that have appeared during the two years since the last symposium. As before, I find that, although there have been no great advances in the interval, there have been reports on interesting developments that are being applied to the improvement of the final product.

I must first pay a tribute to the Coffee Bibliography published by the Institute of Agronomic Studies for Overseas, Lisbon with the assistance of the I.F.C.C. and the Tropical Products Institute, Amsterdam, and edited by Almeida Ribeiro. As from the beginning of 1972 this bibliography has been published as regular bulletins (there were 14 in 1972) in Portuguese, French and English. By frequent publication instead of annually, the delay between publication of the original paper and the abstract is considerably reduced. Publication is at least as rapid as by Chemical Abstracts and the coverage is wider, since it includes in addition to the chemistry and technology, the cultivation, genetics, diseases, pests, trade and marketing and other aspects. I will, however, confine myself in what follows to the chemistry and technology of raw and roasted coffee and instant coffee.

RAW COFFEE

Accounts have been published on the storage of parchment coffee by WOOTON (1), on the grading of green coffee by CLARKE (2) and on the characteristics of various types of green coffee (3). A simple colour test for the identification of Robusta coffee was reported by WURZIGER (4) and an investigation of variations in the moisture content of monsooned coffee, based upon that reported by RAO at the 4th Coffee Symposium, has been published (5). Determinations of the polyphenol oxidase activity of coffee beans using DL-dopa as substrate have been used to measure the quality of the beans (6-8) and disclectrophoresis has been used to distinguish Coffea species by means of the protein and malate dehydrogenase patterns (9). The effect of enzyme treatment on the polysaccharides of coffee has been reported (10).

Accounts have been published on the physiologically important constituents of coffee, including trigonelline which is the precursor of the nicotinic acid and the aroma of roasted coffee (11-14), on the polysaccharides (15-16), ascorbic acid (17), free amino-acids (18) and ribonucleic acid (19). KAUFMANN and HAMSAGAR (20) have published a book on the lipids of coffee beans and there have been further reports on the sterols of coffee oil (21,22).

HERRMANN (23) has reviewed the occurrence of phenolic constituents, including hydroxycinnamic acid derivatives, in fruits. Several patents have been granted in West Germany, France and the U.S.A. to LEHMANN et.al. of HAG A.G. on the removal of auto-oxidisable material, including chlorogenic acid, from coffee and for its use as an antioxidant for coffee aroma (24-28) also for the removal of undesirable waxes (29). Chlorogenic acid and related compounds were determined in wild coffee of Madagascar by CHASSEVENT (30), the nature of the caffeine - chlorogenic acid complex has been examined (31), and the caffeine contents of indigenous coffees of Mozambique were determined (32).

Further patents have been granted on methods for the decaffeination of raw coffee, by extraction with halogenated solvents (33-37), with glyceryl esters (38) and with carbon dioxide (39,40). Decaffeination procedures analytical methods for solvent residues and possible harmful effects of the residues were investigated by JANS (41).

The mineral composition of green coffee and the beverage have been determined by atomic absorption spectrophotometry (42).

A report was issued by the Tropical Products Institute, London, on methods suitable for the analysis of foods and feeding-stuffs for aflatoxins in developing countries

(43). Sterigmatocystin, another toxic fungal metabolite was detected and determined (1143 p.p.b.) in samples of coffee beans that had been condemned as unfit for human consumption (44).

There have been reports on industrial uses of waste coffee and its by-products (45), on the composition of coffee pulp and hulls and its use as a cattle feed (46), on the use of wastes as fuel (47), and patents for the production of torula yeast from coffee waste (48), of moulded articles from coffee bean hulls (49,50) and a tobacco substitute from coffee chaff (51).

ROASTED COFFEE

The historical developments of coffee have been described by SIVETZ (52) and standards for the control of coffee in France have been reviewed (53). The suitability of 52 varieties of coffee imported into the U.S.S.R. (54) and the chemical composition of Angola coffees before and after roasting (55) have been examined. Accounts have been given of the Smithern continuous pressure roaster (56-58), of techniques for upgrading Robusta coffees (59) and of changes in nitrogenous constituents of coffee during roasting and preparation of soluble extracts (60,61).

The brown constituents isolated from Brazilian coffee (62) were found to comprise the same fractions that were previously found in Colombian Arabica (62a). Phenolic compounds were detected in the hydrolysates of humic acids from roasted coffee (63). It was shown by BOEHN and RUF (64) that there is no change in the 5-hydroxytryptamide content in "Kofrosta" coffee, and by WURZIGER (65) that the presence of hydroxytryptamides and ether-soluble substances give no indication that processed coffee is more digestible.

There have been further reports on the production of polycyclic hydrocarbons, e.g., benzo(a)pyrene, in roasted coffee (66), on the solubilisation of benzo(a)pyrene by caffeine (67) and on its determination in smoke aroma (68).

With so much concern nowadays about pollution of the environment, it is interesting to read an account of methods of control of pollution by coffee roasting plants by electrostatic precipitation of chaff and dust and use of after-burners (69) and how this problem has been overcome by General Foods in Canada (70) and by UFINA in France (71).

Finally there are reports and patents on the gas-packing of roasted coffee (72,73), packing in plastic bags (74, 77) and methods for the prevention of oxidation of coffee packed in containers (78,79).

AROMA

There have been no important developments in aroma re-

search, apart from a report from the Coca-Cola team on the identification of some 21 new constituents and data on some pyrazine derivatives with interesting organoleptic properties. There was a report (in Japanese) on coffee aroma research (81), an account by REYMOND on the use of flavour-evaluation techniques (82) and a reference to the production of empyreumatic flavours in e.g. coffee (83). Kahweofuran, previously isolated from a coffee concentrate, has been synthesised and its structure determined (84). There has been an emphasis in a review (85) on the importance of the pyrazine in roasted foods, including coffee, and an assessment of their role in flavours (86). Pyrazine derivatives, which have an adverse effect on the flavour of beer, have been identified in roasted barley (87); one would expect a connection between beer and coffee, but there is evidence that similar changes take place in the roasting of barley and of coffee. There have been several patents covering the use in flavours for instant coffees of derivatives of pyrazines (88,89), pyrrole (90), pyridine (91), thiophene (92), carbonyl compounds (93,93) and nonane (95,96). Correlations between changes in volatile reducing substances and quality deterioration during storage (97) have been reported.

COFFEE BEVERAGE

The roles of phenolic compounds in the flavour of beverages, including coffee, (MILLIN, 99), and of caffeine (LEE, 100), acidity (SIVETZ, 101, 102) and oil (LEE 103) in coffee have been reported. Methods of tasting coffee decoctions were examined by LOCKHART et al. (104). With regard to connections between the chemical composition of coffee and digestive processes, there have been reports from France (105), Germany (106) and Italy (107), also on nicotinic acid and the relationship between coffee consumption and pellagra by ADRIAN (108,109), SANTOS (110) and TURCHETTO (107).

The removal of caffeine from coffee infusions by a strain of *Penicillin*, as a possible means of decaffeination, has been reported (111).

ANALYSIS

A bibliography on official and recommended methods of analysis of raw, roasted and instant coffee is shortly to be published by the SOCIETY FOR ANALYTICAL CHEMISTRY (112). Methods for measuring the colour of ground coffee have been reviewed (113) and the results obtained by the I.F.C.C. with the Colorcord instrument reported by HAHN (114). Methods for the determination of the moisture content of coffee beans have been reviewed by KELEMAN-SZILAS (115) and LOPES et al. (116). Three methods for the determination of water in soluble coffee were compared by CHASSEVENT (117) and, in another investigation, an infra-red absorption technique was found to be suitable for use on instant coffee (118).

Methods for the determination of soluble solids in coffee were examined by the A.O.A.C and the NAVELLIER method, with extraction at 80°C, was recommended in place of the official method, with extraction at room temperature (119). Methods for the determination of soluble solids were also examined by BARBIROLI (120). The determination of the fatty phase of raw and roasted coffee by a refractometric method has also been investigated (121).

There have been further reports of methods for the determination of caffeine as the periodide complex (122), as the phosphomolybdate complex (123) and as the silyl cotungstate complex (124), also by spectrophotometry (125-127). A substance that interferes with the spectrophotometric determination of caffeine in coffee was shown to be 5-hydroxymethyl-2-furfuraldehyde, (128) in confirmation of my original report to the 1st Coffee Symposium (129). There have been a number of reports on the separation of the methylxanthines (including caffeine) by e.g., thin-layer chromatography (130), by high-speed liquid chromatography (131), with the "chromatofuge" (132) and by ligand-exchange chromatography (133) and their determination potentiometrically (134) and by gas-liquid chromatography (GLC) of their N-butyl derivatives (135), and their identification as 2-hydroxynaphthalene-6-sulphonic acid derivatives (136) and by mass spectrometry (137).

The results of the determination of chlorogenic acid in green coffee by various methods have been compared (138). Chlorogenic acid and catechins have been extracted from fruits and determined by GLC of their trimethylsilyl derivatives (139) and the chlorogenic acid isomers in coffee have been separated on a column of silica gel and determined as their silyl derivatives (140).

Reports also have been received on the determination of 15 trace elements in coffee and the beverage by neutron activation analysis (141), of residues of dichloromethane in roasted decaffeinated coffee (142) and of secondary amines, as possible precursors of nitrosamines, in a large number of foods, including coffee (143).

INSTANT COFFEE

There have been reports on developments in the extraction process (144), and on the problems and affects of the freeze-drying process (145-147), with a suggestion that this process, which is most likely to preserve the majority of the 350 known aromatic substances, will shortly capture half of the total market (148). The latest development, the agglomeration process has been described (149); losses in flavour during the granulation process are said to be low, the greatest losses occurring during the extraction and drying (150). The aromatisation of dried extracts by condensation or encapsulation of aroma compounds, or use of synthetic coffee aroma have been discussed (151). There have been several reports on the composition and characteristics of instant coffee

(152-154) and on quality requirements (155) and a description of the DEK automated instant coffee warehouse in Hamburg (156).

In connection with the disposal of spent coffee grounds there have been reports on the composition of the grounds and oil (157) and on the extraction of the oil (158) from India, also a report on the hydrolysis of the mannan in the spent grounds with mannanases (159). The only satisfactory solution of the problem is to use the grounds as a source of fuel after reducing the water content (160). In recent years we have seen the introduction of instant coffee plants in the coffee-producing countries, which not only has economical advantages to those countries, but reduces the transport costs and solves the problem of the disposal of the spent grounds in the consuming countries.

PATENTS

A large number of patents have been granted on instant coffee manufacturing processes, of which I have recorded a selection in the bibliography to illustrate the current trends. A more complete list will be found in the issues of the Portuguese Bibliography of Coffee. I have classified the patents under the headings: recovery of aroma from the coffee before extraction (161-170), production of a roasted aroma (171), the extraction process (172-179), removal of undesirable flavour compounds and improvement of the flavour (180-184), antifoam and antiscum treatments (185, 186), thermal-diffusion concentration of the extract (187), spray drying (188), freeze-dried extracts (189-196), agglomerated extracts (197-201) decaffeinated extract (202) and production of unit portions of instant coffee (203-206). In addition there were patents on the use of spent grounds, to obtain an additional yield of extractives (207), as a fertiliser (108) and for improving garden soil (209), as a filler in thermosetting resins (21) and as an antipiping compound for use in ingot making (211).

CONCLUSIONS

Although the bibliography that follows includes 210 references, compared with 122 in 1971, it does not represent a great increase in our knowledge on the chemistry of coffee. The increase may be due partly to a wider coverage, but mainly to the larger number of patents, particularly on the manufacture of instant coffee. As I reported in Amsterdam in 1969, we have apparently reached the stage where the composition of raw coffee has been fairly well established but information is lacking on the composition of the water-soluble constituents of roasted coffee.

There were two reports on investigations on the composition on the complex brown constituents of roasted coffee. These constituents must have an important bearing on the flavour of coffee, quite apart from the aroma. As I have thought for many years, when coffee

becomes stale, after the initial staling processes due to loss of aroma constituents by volatilisation, chemical changes to the phenolic constituents, by oxidation and polymerisation, must account for the production of a stale flavour. It has been accepted for many years now that rancidity of the fat, which is very stable to oxidation, has no connection with staling.

The swing in emphasis in recent publication from chemistry to technology suggest that the information that has been collected in the past on the chemical composition of coffee is now being applied to the improvement of the raw material and the finished products. These publications must represent only the "tip of the iceberg", as there must be a large amount of unpublished research that is of a confidential nature.

We have witnessed a considerable increase in the acceptability and production of instant coffee since the end of the Second World War, and in particular during the ten years since the first International Coffee Symposium in Paris in 1963. In Great Britain instant coffee represents about 80% of the total coffee consumption although it may be lower in other countries. I understand that in the current season Brazil expects to export about 20% of the crop in the form of instant coffee, which indicates the trend. We may therefore expect in the coming years still greater improvements in quality and production, as a result of technological research.

BIBLIOGRAPHY

Raw Coffee

1. WOOTON A.E., The storage of parchment coffee. *Kenya Coffee* (1970), 35 (412), 144-147.
2. CLARKE R.J., Grading of green coffee. *Process Biochem.* (1972), 7 (10), 18.
3. CIUSA W., Characterisation of the composition of various types of green coffee and its end product in relation to various methods of roasting and preparation of the beverage. *Minerva Med.* (1972), 63, (61), 3326-3334 (Italian).
4. WÜRZIGER J., and PURAZRANG H., Simple identification of Robusta coffee beans. *Deut. Lebensmittel Rundschau.* (1972), 68 (4), 117-118.
5. RAO N.G. et.al., Variations in moisture and colour of monsooned coffee. *J. Food Sci. Technol.* (1971), 8 (4), 174-176.
6. ROTHENBERG B., and IACHAN A., Automated chemical method for differentiation of coffee as a beverage. *Rev. Brasil. Tecnol.* (1971), 2 (2), 67-69 (Portugese); *Chem. Abstr.* (1972), 76, 84578.
7. SANINT B.O. and VALENCIA A.G., Enzymic activity of coffee beans in relation to beverage quality. *CENICAFE* (1970), 21 (2), 59-71 (Spanish) *Chem. Abstr.* (1972), 76, 2589s.
8. FERREIRA W.A. and AMORIM H.V. Effects of the concentration of L-dopa on polyphenoloxidase activity in coffee beans. *Solo* (1970), 62 (2), 13-14 (Portugese); *Chem. Abstr.* (1971), 75, 85341h.
9. PAYNE R.C., Disc electrophoresis of *Coffea arabica* and *C. canephora*: general protein and malate dehydrogenase of mature seeds. *Biochem. Systematics* (in the press).
10. HASHIMOTO Y., Enzyme treatment of coffee beans. V. Structure of coffee arabinogalactan. *Nippon Nogei Kagaku Kaishi* (1971) 45, (3), 147-150 (Japanese); *Chem. Abstr.* (1971) 75, 108690n.
11. LEHMAN G., Physiologically important constituents of coffee. *Ernaer. Umsch.* (1971), 18 (2), 43-47 (German).
12. OLIVEIRA E.N.S. de et.al., Trigonelline content in Brazilian coffee. *Rev. IBPT (Inst. Biol. Pesqui. Technol.) Curitiba*, (1970), Nr. 15, 14-15 (Portugese); *Chem. Abstr.* (1971), 74, 139678y.
13. OLIVEIRA E.N.S. de et.al., Nicotinic acid content in Brazilian coffee. *Rev. IBPT (Inst. Biol. Pesqui. Tecnol.) Curitiba* (1970), Nr. 15, 11-13 (Portugese); *Chem. Abstr.* (1971), 74, 139679z.
14. MIEDZOBRODZKA J., and SENDRA J., Presence of trigonelline in some crude plant materials. *Far. Pol.* (1972), 28, (1), 43-46 (Polish); *Chem. Abstr.* (1972), 77, 2841q.
15. CORREA J.B.C., and FONTANA J.D., Polysaccharides from the epicarp and mesocarp of coffee cherries. I. Structural studies of neutral galactaraban. *An. Acad. Brasil. Cienc.* (1971), 43 (3 4), 803-812; *Chem. Abstr.* (1972), 77, 137362d.
16. HASHIMOTO Y. et.al. Composition and content of polysaccharides in coffee beans. *Kagaku To Kogyo (Osaka)* (1970), 44, (5), 230-233 (Japanese); *Chem. Abstr.* (1971), 75, 150517m.
17. VASUDEVA N., and GOPAL N.H. Studies on ascorbic acid in coffee plants. I. Distribution in green fruits. *J. Coffee Res.* (1972), 2, (2), 23-26.
18. WALTER W. et.al. Free amino acids in green coffee. *Naturwissenschaften* (1970), 57, 246.
19. DE G.N. et.al., Ribonucleic acid from coffee beans. *Phytochemistry.* (1970), 11, (11), 3349-3353.
20. KAUFMANN H.P. and HAMSAGAR R.S. Lipids of coffee beans. *Westdeutsch. Verlag, Köln, Germany*, 1970, pp.56.
21. ALCAIDE A. et.al. Triterpenes and sterols of coffee oil. *Phytochemistry* (1971), 10 (1), 209-210.
22. NAGASAMPAGI B.A. et.al. Sterols of coffee. *Phytochemistry* (1971), 10 (5), 1101-1107.
23. HERRMANN K., Phenolic constituents of fruits. I. Occurrence and concentration of fruit phenolics and their variations in growing fruits. *Z. Lebensmittel Unters. u. Forsch.* (1973), 151 (1), 41-51.
24. LEHMAN G. et.al. Process for extracting chlorogenic acid from coffee and coffee extracts by chemisorption. *West Ger.* 1,692,249, 1971.
25. LEHMAN G. et.al. Eliminating chlorogenic acid from coffee extracts by chemisorption. *Fr. Demande* 2,067.182 (24.9.1971)

26. LEHMAN G. et.al. Agent for protecting self-oxidising substances. Fr. 2,070,292 (15.10.1971).
27. LEHMAN G. et.al. Protection of auto-oxidisable materials by addition of extract of green coffee beans. U.S. 3,663, 581 (16.5.1972).
28. LEHMAN G. et.al. Antioxidant derived from green coffee beans. Brit. 1,275.129 (24.5.1972).
29. ROSELIUS W. et.al. Removing irritant substances from coffee. Fr. Demande 2,096,497 (24.3.1972)
30. CHASSEVENT F., Chemical composition and characterisation of wild Coffea of Madagascar. VII. Determination of chlorogenic acid and related compounds in wild coffee tree seeds. Café, Cacao, Thé (1972), 16 (2), 161-166 (French).
31. HORMAN I., and VIANI R., Nature and conformation of the caffeine - chlorogenic acid complex of coffee. J. Food Sci. (1972), 37 (6), 925-927.
32. LOPES M.H.C., Caffeine content of indigenous coffees in Mozambique. Agronomia Mocambicana (1971), 5 (3), 157-165. (Portugese).
33. HAG A.G., Removing undesirable stimulants from coffee, using dichloromethane. Brit. 1,280,387 (5.7.1972).
34. WOLFSON A.B., and PATEL J.M. Decaffeination process. U.S. 3,671.262 (20.6.1972).
35. PATEL J.M. and WOLFSON A.B. Semi-continuous counter-current decaffeination process. U.S. 3,671,262 (20.6.1972).
36. PANZER H.P. et.al. Green bean decaffeination process employing fluorinated hydrocarbons. U.S. 3,669,679 (13.6.1972).
37. PATEL J.M. and WOLFSON A.B. Decaffeination process U.S. 3,700.464 (24.10.1972).
38. MITCHEL W.A. and KLOSE R.E. Decaffeinated coffee. Fr. Demande 2,090,327 (18.2.1972).
39. ZOSEL K., Decaffeinating coffee. Fr. Demande 2,079,261 (17.12.1971).
40. ZOSEL K., Caffeine from crude coffee. Ger. Offen. 2,221,560 (30.11.1972).
41. JANS R., Residues of chlorinated solvents in decaffeinated coffee. Ann. Fals. Expert.Chim. (1972) 65(100), 157-209 (French).
42. TSEREVITINOV O.B. et.al. Atomic absorption spectroscopy in studying the mineral composition of green coffee. Vop. Pitan (1972), 30(1), 85-90 (Russian); Chem. Abstr. (1972), 76, 139237v.
43. JONES B.D., Methods of aflatoxin analysis. Rep. Trop. Prod. Inst. (1972), G 70 pp.58.
44. PURCHASE I.F. and PRETORIUS M.E. Sterigmatocystin in coffee beans. J. Ass. Off. Anal. Chem. (1973), 56(1), 225-226.
45. TANGO J.S. Industrial use of coffee and its by products. Bol. Inst. Technol. Aliment. Sao Paulo, (1971), Nr. 28, 49-73 (Portugese); Chem. Abstr. (1972), 77, 46781y.
46. BRESSANT R., et.al., Coffee pulp and hulls. I. Chemical amino-acid composition of the pulp protein. Turrialba (1972), 22(3), 299-304 (Spanish); Chem. Abstr. (1973), 78, 41834d.
47. GREENFIELD C., Turns waste into fuel. Food Engng. (1972), 44(5), Part 1, 120-122.
48. FRIES K.W.E. Continuous production of torula yeast from coffee berry waste. U.S. 3,576,720, (27.4.1971).
49. RUNTON L.A., Producing moulded articles from coffee-bean hulls. U.S. 3,686,384 (22.8.1972).
50. RUNTON L.A., Resin-coated moulded articles from coffee-bean hulls. U.S. 3,687,877 (29. 8. 1972).
51. DESZYCK E.J., Smoking product containing coffee-bean hull. Ger. Offen. 2,212,855 (28. 9. 1972).

Roasted Coffee

52. SIVETZ M., Origin and history of the usage of coffee. Tea Coffee Trade J. (1971), 141(4)14-15
53. JARDIN C., Coffee and the consumer. Standards, reputations and control. Café, Cacao Thé (1972) 16(3), 243-259 (French).
54. CHINENOVA E.G. et.al. Study of roasted coffee. Tr. Vses. Nauchno-Issled. Inst. Konserv. Ovoshchesush Prom. (1970), 13, 190-200 (Russian), Food Sci. Technol. Abstr. (1972), 4(7), 190-200.
55. PEREIRA A. et.al. Chemical characteristics of green and roasted coffees of Angola. Estud. Agro. (1967), 8(4), 185-196 (French); Chem. Abstr. (1971) 75(5), 34191b.
56. LAWLER F.R., Develops continuous pressure roaster. Food Engng. (1971), 43(2), 67-69
57. SIVETZ M., Continuous pressure roasting of coffee beans. World Coffee Tea (1972), 13(2), 52-55.
58. LEE S., Smithern's pressure method for coffee roasting. Tea Coffee Trade J. (1972), 143(2) 23-25.
59. SIVETZ M., Upgrading Robustas. World Coffee Tea (1971), 12(4), 37-47.
60. OLIVEIRA J.S., Changes in some nitrogenous fractions of Robusta coffee due to roasting and preparing soluble extracts. Estud. Agron. (1970-71) (Pub.1971). 11-12, 43-47, Chem. Abstr. (1973), 78, 28129.
61. OLIVEIRA J.S., Changes in some nitrogenous fractions of Robusta coffee due to roasting and preparing soluble extracts. Garcia de Orta (1971), 19(1-4), 51-56.
62. MAIER H.G. and BUTTLE H., Isolation and characterisation of the brown compounds in roasted coffee II. Z. Lebensm. Unter. Forsch. (1973), 150(6), 331-334.
63. KLOECKING R. et.al. Substances of the humic acid type in roasted coffee extracts. III. Detection of phenols in hydrolysates of coffee humic acid. Z. Lebensm. Unters. Forsch. (1971), 146 (2), 79-83 (German).
64. BOEHN R., and RUF M., Effect of the Bach treatment with carbon dioxide (Kofrosta coffee) on the

- carboxylic acid 5-hydroxytryptamide content of coffee. *Kaffee Tee Markt* (1972), 22(21), 8-9 (German).
65. WURZIGER J., Contribution to the study of the nutritive value and digestibility of roast coffee. VII. Carboxylic acid hydroxytryptamides and substances soluble in ether for recognising and assessing digestive roast coffee. *Kaffee Tee Markt* (1972), 22(14), 3-11 (German).
 66. D'ARRIGÒ V., Polycyclic aromatic hydrocarbons in green and roasted coffee. *Quad. Merceol.* (1971), 10(1), 27-32 (Italian). *Chem. Abstr.* (1972), 77, 46957k.
 67. EISENBRÄND J., Water solubility of 3,4-benzopyrene and other aromatic hydrocarbons and its increase by solubilisers. *Deutsch. Lebensm.Rund.* (1971), 67(12), 435-444 (German).
 68. RIJK M.A.H. and BATTUM D. van., Rapid method for the determination of 3,4-benzopyrene in smoke aroma. *Deut. Lebensm. Rundsch.* (1973), 69(2), 75-78 (German).
 69. SPENCE B., Air-pollution control in the coffee industry. *World Coffee Tea* (1972), 13(2), 56-60.
 70. Anon., - How General Foods successfully controls coffee fume emission. *Food Can.* (1972), 32(7), 23-25.
 71. MARIN M., The (use of gas) for the roasting of coffee and the incineration of the smoke and residues. *Ind. Alim. Agr.* (1971), 88, 327, 328, 331.
 72. ABBEY J.R., Gas packaging with carbon dioxide. *Food Mf.* (1970) 45(9), 37-40.
 73. CRAWFORD J.W., Inert gas packaging. *World Coffee Tea* (1971). 12(3), 49-50.
 74. HAVINGHORST C.R., Gas-packs coffee in bags. *Food Engng.* (1971), 43(2), 76-77.
 75. TERLAND T.M. and ARNESTAD K.G. Keeping quality of coffee in coated paper bags. *Tidsskr. Hermetikind* (1970), 56(7), 188-190. cf. *Kaffee Tee Markt* (1972), 22(21), 3-5 (German).
 76. Anon., - Laminate of paper, polyethylene and poly(vinylidene chloride). *Verpack. Rundsch.*(1971) 22(4), 462-464 (German).
 77. JONES G.V. et.al. Single-use coffee packaging for infusions. *Fr. Demande* 2.083.669 (21.1.1972)
 78. BOUTHILET R.J. Preservation and stabilisation of aromas in foods and drinks. *Ger.Offen.* 2.003.098 (1.10.1970)
 79. LEVINA L. Sh. et.al. Antioxidant for dry foods U.S.S.R. 232.187 (11.12.1968).
 80. OHLOFF G., Classification and genesis of food flavours. *Proc., SOS (Sci. Survival)/70, Int. Congr. Food Sci. Technol. /3rd 1970 (Publ.1971)* 368-378; *Chem. Abstr.*, 1972, 76, 139111z.
 81. BUCHI G. et.al. Structure and synthesis of kahweofuran, a constituent of coffee aroma. *J. Org. Chem.* (1971), 36(1), 199-200.
 82. MAGA J.A. and SIZER C.E., Pyrazines in foods A review. *J. Agr. Food Chem.* (1973), 21(1), 22-30.
 83. KOEHLER P.E. et.al. Odour threshold levels of pyrazine compounds and assessment of their role in the flavour or roasted food. *J. Food Sci.*(1971) 36(5), 816-818.
 84. COLLINS E., Steam-volatile constituents of roasted barley. *J. Agr. Food Chem.* (1971), 19(3), 533-535.
 85. FIRMENICH et.al., Pyrazine flavouring agents Br. Amended 1.156.484 (1.4.1971).
 86. PARLIAMENT T.H. et.al. Enhancing coffee aroma with substituted pyrazines. *Fr. 2.062.168*(30. 7. 1971).
 87. FIRMENICH et.al. Pyrrole flavouring agents. *Brit. Amended* 1.156.482 (1.4.1971).
 88. FIRMENICH et.al. Pyridine flavouring agents. *Br. Amended* 1.156.483 (1.4.1971).
 89. FIRMENICH et.al. Thiophene flavouring agents. *Brit. Amended* 1.156.481 (2.2.1971)
 90. BENTZ A.P. and SCARPELLINO R., Flavour-enhancing materials prepared by reacting ammonia with carbonyl compounds in aqueous medium. *U.S. 3.676.156* (11.7.1972).
 91. FELDMAN J.R. et.al. Synthetic coffee aroma. *Ger. Offen.* 2.110.837 (30.9.1971).
 92. EPSTEIN M.F., Flavouring 1,1-diethoxynonanes. *Ger. Offen.* 2.162.720 (12.10.1972).
 93. PARLIAMENT T.H. et.al. Compounds for enhancing the flavour of food products, especially coffee. *Fr. Demande* 2.061.672 (30.7.1971)
 94. MACZYNSKI M. et.al. Odour-causing substances in coffee during storage. *Pr. Zakresu Towarozn. Chem., Wyzsza Szk. Ekon. Poznaniu, Zesz. Nauk., Ser. 1* (1971), No. 40, 183-190 (Polish) *Chem. Abstr.* (1973), 78, 56676c.
 95. SEGALI S. et.al., Effect of reheat upon the organoleptic and analytical properties of beverage coffee. *Food Technol. (Chicago)* (1970), 24(11) 54-58.

Aroma

80. FRIEDEL P. et.al. Constituents of the aroma complex of coffee. *J. Agr. Food Chem.* (1971), 19(3), 530-532.
81. WATANABE S., Coffee and cocoa aroma research *Koryo* (1969), No. 92, 53-66 (Japanese); *Chem. Abstr.* (1971), 75, 62195z
82. REYMOND D., Analytical evaluation of food

Coffee Beverage

99. MILLIN D.J., The importance of phenolics in beverages. *Phytochemistry* (1972), 11(2), 865-
100. LEE S., Role of caffeine in modern beverages. *Tea Coffee Trade J.* (1971), 141(4), 11, 23-25.
101. SIVETZ M., How acidity affects coffee flavour. *Food Technol. (Chicago)* (1972), 26(5), 70, 72, 74, 76-77.

102. SIVETZ M., Many variables can influence acidity Tea Coffee Trade J. (1971), 141(1), 26-27.
103. LEE S., Oil and the coffee beverage. Tea Coffee Trade J. (1971), 141(1), 24-25.
104. GIRARDOT N.F. et al. Relative efficiency of paired comparisons and rank order in preference discrimination among coffees. J. Food Sci. (1969) 34, 489-492.
105. GOUNELLE de PONTANEL H., and ASTIER DUMAS M., Coffee and Health. Role of coffee in the diet. Maroc Med. (1972), 52(556), 227-233 (French); Chem. Abstr. (1972), 77, 112769d.
106. MACH W.J., and MACH C., Chemical examination of a new type of dietetic coffee powder from the medical point of view. Med. Ernähr. (1967), 8, 218 (German); Z. Lebensm. Unter. Forsch. (1969), 140, 310.
107. TURCHETTO E., Effects of coffee on the digestive process. Minerva Med. (1972), 63(61), 3314-3318 (Italian); Chem. Abstr. (1973), 78, 28173t.
108. ADRIAN J., Consumption of coffee and pellagra. Ann. Hyg. Lang. Fr. (1972), 8(2), 71-80 French Chem. Abstr. (1973), 78, 3031g.
109. ADRIAN J., Coffee and pellagra. C.R. Hebd. Acad. Agric. Fr. (1971), 57(18), 1532-1540 (French).
110. SANTOS A.C., Coffee and pellagra. Fomento (1971), 9(3), 165-175 (Portugese).
111. SCHWIMMER S., and KURTZMAN R.H. Fungal decaffeination of roast coffee infusions. J. Food Sci. (1972), 37(6), 921-924.
- ANALYSIS**
112. SMITH R.F., Official Standardised and Recommended Methods of Analysis, 2nd Edition, Ed. N.W. Hanson, Society for Analytical Chemistry, London 1973; Coffee, p. (in the Press).
113. CLYDESDALE F.M., and FRANCIS F.J. Colour measurement of foods. XXV. Tea and Coffee. Food Prod. Devel. (1971), 5(2), 67-68, 70, 74, 77 78
114. HAHN D., and VINCENT J.C. Spectroreflectometric measurements on green and roast coffee and cacao, Café, Cacao, Thé (1972), 16(2), 149-160 (French).
115. KELEMAN-SZILAS M., et al. Summarising evaluation of the principal methods of investigation as applied to the determination of the moisture content of raw coffee beans. Elelmiszervizgalati Kozlem (1971), 17(4), 169-182 (Hungarian).
116. LOPES F. et al. Raw coffee moisture determination by practical methods. Inst. Café Angola, Dep. Estud. Tecnol. (1971), pp. 17
117. CHASSEVENT F. et al., Methods of determining water in coffee. Proposal for soluble coffee extracts. Ann. Fals. Expert. Chim. (1972), 65(699), 113-125 (French).
118. SWIFT J.R. Moisture measurement in the food industry. Infra-red absorption technique. Food Technol. Australia (1971), 23(7), 352-353.
119. DICK R.H., (Determination of soluble solids in) coffee and tea. J. Ass. Off. Anal. Chem. (1972) 55(2) 256.
120. BARBIROLI G. et al., Control of solubles and of caffeine in coffee according to the roasting system. Rass. Chim. (1972), 24(5), 313-315 (Italian)
121. MOHR E., Investigations on the fatty phase of raw and roast coffee. Kaffee Tee Markt (1972), 22(5), 3-4 (German).
122. GAL I., and BEKES I., Rapid method for the determination of caffeine in roasted coffee. Z. Lebensmittel Unters. Forsch. (1971), 147(1), 10-13 (German).
123. PAIK N.O. and PARK B.S., Solvent-extractive spectrophotometric estimation of caffeine. Seoul Univ. J. Biol. Agric. Ser. (1972), 22, 49-56 (Korean).
124. SANGHAVI N.M. and KATDANE A.V. Spectrophotometric method of estimation of caffeine. Indian J. Pharm. (1972), 34(4), 90-92.
125. MEISSNER W., and WALKOWSKI A., Determination of caffeine in coffee extracts. Pr. Zakresu Towarozn. Chem., Wyzsza Szk. Ekon. Poznaniu. Zesz. Nauk., Ser. I. (1971), Nr. 40, 191-194 (Polish).
126. POLONIA J. et al. Determination of caffeine in roasted coffee. An. Fac. Farm. Porto (1969), 29 67-79 (Portugese).
127. LUCCI A., and FERRAMONDO A., Determination of caffeine in coffee. Boll. Lab. Chim. Prov (1971), 22(5), 797-812 (Italian).
128. POLONIA J., et al. Identification of 5-hydroxy methyl-2-furfuraldehyde from roasted coffee and soluble coffee. An. Fac. Farm. Porto (1969), 29 51-59 (Portugese).
129. SMITH R.F., Determination of caffeine in coffee and coffee mixtures. Café, Cacao, Thé (1963) 7 (3), 223-230 (French).
130. HEFTMANN E., and SCHWIMMER S., Thin-layer chromatography of caffeine and related methylxanthines. J. Chromatogr. (1971), 59(1), 214-215.
131. WU, CHENG-YI, and SIGGIA S., Analysis for purine (Bases) and strychnos alkaloids by high speed liquid chromatography. Anal. Chem. (1972) 44(8), 1499-1451.
132. HEFTMANN E., et al. The Chromatofuge, an apparatus for preparative rapid radial column chromatography. J. Chromatogr. (1972), 66(2), 365-369.
133. WOLFROD J. C. et al. Separation of oxypurines by ligand-exchange chromatography and determination of caffeine in beverages and pharmaceuticals. J. Chromatogr. (1971), 62(1) 148-152.
134. PRZYBOROWSKI L., Potentiometric determination of xanthine derivatives. II. Determination of theophylline and theobromine with mercury (II) acetate. Diss. Pharm. Pharmacol. (1972), 24(1), 99-102; Anal. Abstr. (1973), 24, 1808.
135. KOWBLANSKY M., et al. Specific gas-chroma-

- tographic determination of xanthines and barbiturates by flash-heater N-butylation. *J. Chromatogr.* (1973), 76(2), 467-470.
136. ZAKRZEWSKI Z., Identification of caffeine, theobromine and theophylline by naphthalene-sulphonic acids. *Farm. Pol.* (1972), 28(4), 401-403, (Polish); *Chem. Abstr.* (1972), 77, 66237d; *Anal. Abstr.* (1973), 24, 1807.
 137. RAO G.S. et al., Mass-spectrometric identification of methyl-xanthines and methyluric acids, the possible metabolites of caffeine. *J. Pharm. Sci.* (1972), 61(11), 1822-1825.
 138. POKORNY J., et al., Determination of chlorogenic acids in green coffee. *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze. Potravinny* (1972) E 33, 27-31; *Chem. Abstr.* (1972), 77, 46952e.
 139. Separation and determination of chlorogenic acid and catechins in fruits by gas-liquid chromatography. *J. Chromatogr.* (1972), 74(2), 339-345 (French).
 140. RUBACH K., Phenolic flavour materials in coffee. *Mittbl. Lebensmittelchem. Gerichtl. Chem.* 1970, 11, 239.
 141. SHAH K. R. et al., Determination of trace elements in tea and coffee by neutron activation analysis. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (1971) 1(1), 63-73; *Chem. Abstr.* (1972), 76, 23855r.
 142. SCHILLING P., and GAL S., *Z. Lebensm. Unterforsch.* (1971), 146(5), 255-258 (German).
 143. KAWAMURA T. et al., Nitrosamines in foods. IV. Distribution of secondary amines in foods. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (1971), 12(3), 192-197 (Japanese); *Chem. Abstr.* (1971), 75, 97410t.
 151. ARTEM'EV B., et al., Aromatisation of dry coffee extracts. *Konserv. Ovoshchesush. Prom.* (1972) 27(5), 18-20 (Russian); *Chem. Abstr.* (1972), 77, 60196t.
 152. VILLANUA A., Analysis of soluble coffee extracts. *An. Bromatol.* (1971), 23(3), 259-284 (Spanish); *Chem. Abstr.* (1972), 77, 32825d.
 153. FUKUSHI T., and MATSUDA K., Caffeine contents of instant coffee and packed coffee milks. *Hokkai doritsu Eisei Kenkyushoho* (1971), (21), 151-153, (Japanese); *Chem. Abstr.* (1972), 76, 71253q.
 154. VOL'PER I.N. et al., Characteristics of instant coffee. *Lebensm. Ind.* (1971), 18(9), 340-342 (German); *Chem. Abstr.* (1972), 76, 57930b.
 155. Anon., Instant Coffee; Quality requirements for certified product. *Soviet Standard Gost. 5.863-71* pp.12; *Food Sci. Technol. Abstr.* (1972), 4(5), U228.
 156. Anon., Tote system used to automated coffee ware house. *Food Trade Rev.* (1971), 41(6), 27-28, 30.
 157. RAVINDRANATH R., et al., Composition and characteristics of Indian coffee bean, spent grounds and oil. *J. Sci. Food Agric.* (1972), 23(3), 307-310.
 158. SINGH K., et al., Extraction of coffee oil. *Res. Bull. Panjab Univ., Sci.*, (1970), 21(1-2), 49-54; *Chem. Abstr.* (1972), 76, 12909k.
 159. HASHIMOTO Y., Enzymic treatment of coffee beans. IV. Effect of salt concentration on hydrolysis of mannan and coffee's spent ground by mannanases. *Nippon Nagei Kagaku Kaishi* (1970), 44 (Japanese); *Chem. Abstr.* (1970), 73, 108395d.
 160. Anon., Utilises product waste. *Food Engng.* (1971) 43(8), 59.

INSTANT COFFEE

144. Anon., Recent developments in the solid-liquid extraction process. *Ind. Aliment. Pinerolo (Italy)* (1971), 10(12), 64-70 (Italian)
145. CALCAGNO L., Problems in freeze-drying of foods. *Ind. Aliment. (Italy)* (1971), 10(8/9), 111-116 (Italian).
146. PETERSON E.E., Effects of freeze-drying methods on coffee. *Tea Coffee Trade J.*, (1971), 141(4), 16-20, 46-47.
147. GINSBURG A.S. et al., Transfer coefficients during sublimation drying of frozen extracts. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Pishch. Tekhnol.* (1971), (2) 141-144 (Russian); *Chem. Abstr.* (1971), 75, 750-72g
148. PAUL W., Freeze-dried coffee granules; a modern beverage. *Kalte-Klima-Praktiker* (1971), 11(9), 292-294 (German).
149. PINTARO N., Agglomeration process in food manufacture, 1972: soluble coffee and soluble tea. *Food Process Rev.* (1972), 25, 141-147.
150. VOL'PER I.N., et al., Losses of flavour substances in the manufacture of soluble coffee. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Pishch. Tekhnol.* (1972), (2), 43-45 (Russian); *Chem. Abstr.* (1972), 77, 99867n.

PATENTS

161. MILJEVIC A., Aromatisation of coffee extract or coffee substitute and addition of caffeine. *Ger. Offen.* 1.802.084 (4.6.1970).
162. PITCHON E., Instant coffee. *U.S.* 3.655.399. (11.44.1972).
163. FRIEDMAN H.H. et al., Coffee extract. *Fr. Dem. ande* 2.077.234. (26.11.1971).
164. WHITE W.V. et al., Confined-volume coffee aroma. *U.S.* 3.615.665 (26.10.1971).
165. SCHLICHTER S.L., and JOFFEE F.M., Heat treatment of a steam distillate for addition to instant coffee. *U.S.* 3.615.666 (26.10.1971).
166. DE ROISSART H., and JOHANNES C., Extracts from plant products, especially coffee. *Ger. Offen* 2.107.201 (2.9.1971).
167. FRIEDMAN H.H. and PENNELLE D.K., Recovery and stabilisation of a roasted coffee aroma. *U.S.* 3.649.296 (14.3.1972).
168. BOULDOIRES J.P. et al., Coffee and tea extracts. *Swiss* 525.621 (15.9.1972).
169. STROBEL R.G.K., Stable, purified coffee oil. *Ger. Offen.* 2.212.640. (19.3.1971).
170. ROSELIUS W. et al., Recovery of coffee oil con

- taining aroma ingredients. Ger. Offen. 2.106.133 (31.8.1972).
171. HAARMANN and REIMER GmbH., Process for the production of a roasted aroma. W. Ger. 2.005.257 (1971).
 172. STOLTZE A., et.al. Counter-current extraction of soluble and colloiddally dispersed material from ground substances. Ger. Offen. 2.000.311 (23.7.1970).
 173. BOLT G.L. and STROBEL R.G.K., Coffee extraction. U.S. 3.700.463 (24.10.1972).
 174. PITCHON E., et.al., Manufacture of coffee extracts. U.S. 3.655.398 (11.4.1972).
 175. DIA BEE Corp., Coffee extraction. Brit. 1.200.700 (29.7.1967).
 176. MANSKY M.H., and PITCHON E., Soluble coffee production. U.S. 3.656.964 (18.4.1972).
 177. OROZOVICH G., Cold water-pressure extraction of roasted coffee. U.S. 3.682.649 (8.8.1972).
 178. SPERTI G.S., Apparatus for extracting flavouring elements from vegetable matter. U.S. 3.595.623 (27.7.1971).
 179. KOMONICEK J., Extracts of coffee substitutes. Czech. 133.571 (15.10.1969).
 180. PITCHON E., Removing deleterious acid components from steamed coffee. U.S. 3.644.123 (22.2.1972).
 181. STROBEL R.G.K., Isolating acidic materials from a thin-film evaporator for addition to dry instant coffee. U.S. 3.579.340 (18.5.1971).
 182. HAMILTON R.M., Eliminating undesirable taste from coffee and tea extracts by treatment with a cyclodextrin. U.S. 3.528.819 (15.9.1970).
 183. WONG W., Water-soluble powder consisting of aroma constituents from tea or coffee extracts combined with stabilising agents. Brit. 1.204.578 (9.9.1970).
 184. KAWAI J. et.al. L-arginine in coffee products. U.S. 3.457.083 (22.7.1969).
 185. STROBEL R.G.K., Instant coffee containing chelating agents as anti-scum and anti-foam additives. U.S. 3.595.669 (27.7.1971).
 186. STROBEL R.G.K., and ARTMAN N.R., Non-foaming and non-scumming instant coffee. U.S. 3.620.756 (16.11.1971).
 187. EHRGOTT C.W., Thermogravitational coffee extract concentration. U.S. 3.625.705 (7.12.1971).
 188. GENERAL FOODS Corp., Spray-dried soluble coffee. Brit. 1.289.438 (20.9.1972).
 189. CASTEN J.W., and SHIMABKU S.H., Freeze dried coffee extract products. U.S. 3.573.060 (30.3.1971).
 190. Struthers Scientific and International Corp., Freeze drying coffee extracts. Fr. 1.601.530 (2.10.1970).
 191. ELERATH B.E., Vacuum freeze-drying method. Brit. 1.242.985 (18.1.1971).
 192. GENERAL FOODS Corp. Freeze-dried instant coffee. Brit. 1.240.842 (28.7.1971).
 193. GENERAL FOODS Corp. Freeze drying of coffee Fr. 2.046.665 (9.4.1971).
 194. EASTON H.T., and DWYER D.E., Freeze-dried coffee. U.S. 3.682.650 (8.8.1972).
 195. MAHLMANN J.P. Dry. soluble coffee extract. Fr. Demande 2.070.008 (15.10.1971).
 196. FARMAPRIMA S.A., Process and machinery for the manufacture of freeze-dried coffee. Span. 370.298 (1.3.1972).
 197. COCA-COLA Co., soluble agglomerated coffee. Fr. Demande 2.064.353 (27.8.1971).
 198. GENERAL FOODS Corp., Instant coffee. Brit. 1.276.437 (1972).
 199. RHODES D., and WATRIDGE D., Instant coffee Fr. Demande 2.070.733 (22.10.1971).
 200. CHOCO-NEUF A.G., Powdered coffee. Brit. 1.176.586 (7.1.1970).
 201. ANDRE J.R. et.al., Instant coffee flakes. U.S. 3.625.704 (7.12.1971).
 202. VAN SISE J.W. Jr., Decaffeinated coffee or tea extracts. Fr. 1.591.756 (12.6.1970).
 203. TESSMAR S.E., Producing unit portions of instant coffee or instant tea. U.S. 3.666.483 (30.5.1972).
 204. MAYER F.S., Effervescent beverage powders and tabletted beverage composition. U.S. 3.660.107. (2.5.1972).
 205. MADDOX V.H., Food capsule. U.S. 3.620.759. (16.11.1971).
 206. BACHZIK C.M., Improving the quality and storage stability of dehydrated comestible products. Brit. 1.273.298 (3.5.1972).
 207. YERANSIAN J.A., Alkaline treatment of spent coffee grounds. U.S. 3.644.122 (22.2.1972).
 208. GOLDMANN G., Fertiliser from coffee grounds. Ger. Offen. 1.929.195 (7.1.1971).
 209. GOLDMANN G., Soil-protecting and-improving agent for garden soil. Ger. Offen. 1.803.103 (16.4.1970).
 210. LIGO E. Waste coffee grounds as fillers for thermo setting materials. U.S. 3.499.851 (10.3.1970).
 211. MATSUYAMA S., and ITO Y., Antipiping compound and process for the heat-retaining of a hot top surface. U.S. 3.612.155 (12.10.1971).
 212. BERNTON H.S., Occupational sensitisation. Hazard to coffee industry. J. Amer. Med. Ass. 1973, 223(10), 1146-1147.
 213. CSAYA A., Microscopy of coffee, tea, maté and cacao. Methoden der Lebensmittelmikroskopie und Lebensmittelüberwachung. Umschau Verlag, Frankfurt/Main, 1971, pp.68-72.
 214. GENERAL FOODS Corp., Successive quenching of coffee during roasting-reduces undesirable aroma components and gas content. U.S. Patent 3.715.215 (1973).
 215. MAGA J.A., and SIZER C.E., Pyrazines in food: A review. J. Agric. Food Chem., 1973, 21(1) 22-30.
 216. Analysis of coffee and coffee products. Determination of moisture content of coffee extract; vacuum chamber method. W. German Standard. DIN 10764, Blatt 2. 1972, pp.2

217. Analysis of coffee and coffee products. Determination of caffeine content; modified Levine method W. German Standard DIN 10764, Blatt 1, 1972, pp.4
218. LEMPKA A. et.al., Caffeine determination in coffee beans, infusions and instant coffee. Pr. Inst. Lab. Badow. Przem. Spozyw. (1972), 22(2), 283-294.
219. JUHL I., and REIMER P., Automated determination of caffeine in analgesic preparations. Dansk. Tidsskr. Farm., (1973), 55(2), 10049.
220. LEE S., If freeze-drying's process were quicker it would dominate the soluble market. Tea Coffee Trade J. (1973) 144(1), 50,52-53.

SMITH R.F. Renseignements récents sur la chimie et la technologie du café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

L'auteur pass en revue les études sur la chimie et la technologie du café vert, torréfié et soluble qui ont été enregistrées au cours des deux dernières années. La bibliographie citée comporte 220 références.

SMITH R.F. Reportes recientes sobre la química y tecnología del café. 6ème Colloque International sur la Chimie

mie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

El autor hace una revisión de los estudios sobre la química y la tecnología del café verde, torrefactado y soluble, los cuales fueron registrados en el curso de los 2 últimos años. La bibliografía citada contiene 220 referencias.

SMITH R.F. Recent reports on the chemistry and technology of coffee. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Publications on the chemistry and technology of raw and roasted coffee and instant coffee recorded during the last two years are reviewed. The bibliography includes 220 references.

SMITH R.F. Neueste Berichte über Kaffeechemie und -technologie. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés. Bogotá, 4-9 juin 1973.

Der Autor gibt eine Uebersicht der Arbeiten über die Chemie und die Technologie der Roh- und Röstkaffees und Extraktpulvern, die während der zwei letzten Jahr en eingetragen wurden. Die angeführte Bibliographie enthält 220 Referenzen.

DIX ANNEES DE TRAVAUX ASIC SUR LA CHIMIE DES CAFES: RESULTATS ET ESPERANCES

P. Navellier (*)

F. Chassevent (**)



Pierre Navellier

Nous voici au 6ième Colloque sur la Chimie des Cafés. La première rencontre datant de Mai 1963, il y a dix ans que nous nous efforçons de coordonner nos efforts. Nous rappelons rapidement, pour les nouveaux venus, ce qui a été fait, et prions nos anciens d'excuser cette redite puis ce qui est en cours et surtout ce qui, semble-t-il, reste prochainement à faire.

En 1963 le laboratoire de l'Institut Français du Café et du Cacao étant tout juste inauguré, il fallait choisir quel travail y serait entrepris. L'inventaire bibliographique nous laissait perplexe et nous decidâmes, M. Coste, Directeur Générale de l'I.F.C.C. et moi-même d'inviter une dizaine de chercheurs, ayant publié sur le café, à se réunir à Paris, pour échanger nos idées. Notre désir fut vite satisfait puis comblé : c'est finalement une cinquantaine de chercheurs qu'il fallut accueillir, et un véritable Colloque qu'il fallut organiser à la hâte.

ILLY, dans son rapport du 1er Colloque (1) disait ceci :

(*) Ingénieur en Chef honoraire au Laboratoire Central de Paris, France

(**) Institut Français du Café et du Cacao - Nogent/Marne, France

"dans le volume des échanges internationaux, le café vient après le pétrole et avant l'acier. On pourrait s'imaginer qu'à l'enorme intérêt économique de ce produit correspond un pareil intérêt scientifique; malheureusement, nous devons reconnaître que, jusqu'à présent la recherche scientifique s'est infiniment moins intéressée au café qu'au pétrole et à plusieurs autres produits, qui pourtant jouent un rôle bien moindre dans l'économie de pays entiers".

puis il proposait une classification des données recherchées et son travail a été la base de notre action.

A la fin du 1er Colloque, l'assemblée unanime demandait que l'on continue cet effort et que l'on crea l'Association Scientifique Internationale du Café. C'est elle qui nous réunit aujourd'hui.

Nous nous proposons maintenant, non pas d'évoquer les 202 exposés des cinq colloques écoulés au cours de dix ans, pour lesquels nous vous renvoyons aux rapports publiés mais simplement d'en extraire trois constatations :

1. Quels problèmes ont abouti ?
2. Quels problèmes sont en cours d'étude ?
3. Quels problèmes nous souhaitons vous et nous, voir figurer dans les prochains travaux de l'ASIC ?

1. Tout d'abord l'Association Scientifique Internationale du Café, présentée et commentée par Maître KIEFE (2) COSTE et NAVELLIER était à créer. C'est fait depuis l'autorisation ministérielle du 19 janvier 1966, et son siège est établi 34, rue des Renaudes, 75017 PARIS.

En suite, considérons parmi les méthodes proposées, celles qui sont normalisées par l'International Standard Organisation (ISO), méthode de référence fondamentale pour le dosage de l'eau dans le café vert, numéro R 1446, et méthode pratique pour le même dosage R 1447. La méthode de référence est une technique longue, peu pratique, mais fournit des résultats certains. Elle a été étudiée et mise au point par GUILBOT (3) et divers auteurs de l'ASIC. La méthode pratique en revanche a été élaborée par rapport à la méthode de référence, de manière à donner, en fin de compte, des résultats analogues.

La teneur en eau précise du café vert est indispensable pour savoir à quelle teneur en matière sèche il faut rapporter les résultats analytiques et le bilan de la torréfaction, essentiel à connaître (NAVILLIER P., BRUNIN R.,) (4).

Les méthodes normalisées en France et les méthodes officielles françaises notamment ont retenu des méthodes évoquées à l'ASIC.

Le dosage pratique de l'eau du café torréfié par chauffage à l'étuve à 103°C a été maintenu. C'est une méthode approchée, mais la teneur en principes volatils interdit l'emploi de la méthode de référence du café vert, et au surplus cette méthode évite avant tout l'addition frauduleuse d'eau au café torréfié. Elle est en fait pratiquée partout.

Le dosage de l'eau du café soluble pose des problèmes et quatre méthodes présentées à Lisbonne (5) ont été proposées par l'ASIC à la réunion ISO de Paris en 1972; après discussion une méthode a été retenue: le séchage à 70°C sous pression réduite (50 mbars maximum) en présence d'air sec. Cette méthode sera soumise à la normalisation internationale. Elle apporte une solution là où il n'y en avait pas.

La détermination de la fraction soluble dans l'eau des cafés torréfiés a fait l'objet d'une étude par WILBAUX et HAHN (6) qui préfèrent la méthode de digestion 6 heures à 80°C de 2 g dans 200 cm³, plutôt que la méthode à l'ébullition, le résultat variant dans ce cas avec l'altitude du lieu, ici à 2600 mètres, les résultats sont différents de ceux obtenus au niveau de la mer. Il suffirait d'adopter la technique préconisée.

L'action de la vitamine PP du café dans le traitement de la pellagre a fait l'objet de plusieurs études, dues à ADRIAN et à une équipe de chercheurs portugais (7,8), ayant fourni des résultats probants. En fait nous pensons qu'en Amérique du Sud et en Amérique Centrale, la consommation de café permet de lutter contre la pellagre, mais en Afrique l'éducation de la consommation du café reste largement à faire.

2. Problèmes en cours d'étude

Ils sont fort nombreux et nous en évoquerons rapidement quelques-uns.

La documentation représente un travail énorme déjà bien avancé par la publication "Bibliografia de Café" éditée en plusieurs langues par ALMEIDA RIBEIRO et ses collaborateurs et également par diverses publications nationales. Une discussion aura vraisemblablement lieu au cours de ce colloque afin d'essayer de constituer une bibliographie centrale de l'ASIC et je compte sur RIBEIRO pour en parler au cours de ce colloque.

L'information est donnée par divers organismes et qu'il nous soit permis de citer par exemple le décret et les textes équivalents rédigés par divers autres pays.

L'échantillonnage, ayant fait l'objet d'un exposé détaillé de CALZOLARI, LOKAR (9) lors du 3ème colloque a déjà abouti à un premier résultat à l'ISO.

L'étude de l'arôme du café torréfié a été l'une des plus spectaculaires depuis ce rapport du 1er colloque dans lequel WEURMAN (10) évoquait les difficultés à surmonter. Bien qu'elles n'aient pu toutes être résolues, des résultats très intéressants ont été obtenus par les équipes de REYMOND (11), WEURMANN (10,12), MERRIT (13), RUSSEWURM (14) GAUTSCHI (15,16) et GIANTURCO (17), etc. La complexité des problèmes exige une poursuite du travail, en particulier pour les fèves défectueuses ébauchée lors du 3ème Colloque par ILLY et RUZZIER (18)), au sujet desquelles nous avons beaucoup à apprendre. Les spectrométries UV, IR, RMN, de masse, etc, apportent des compléments indispensables aux chromatographies en phase gazeuse et l'évolution de nos connaissances sur le café suit l'évolution de ces techniques.

De même l'étude des fractions protidiques, lipidiques et glucidiques se poursuit. Les glucides en particulier ont été étudiés par THALER (19,20,21), KROEPLIEN (22), GLOMAUD (23, 24), PICTET (25).

WOODMAN (26) a étudié les acides carboxyliques du café boisson.

Le dosage de la caféine a reçu tant de propositions de méthodes qu'il faut en choisir une, provisoire sans doute, mais assez générale et qui rende des services. Le présent colloque y pourvoira, la méthode de LEVINE étant en discussion. Nous attendons de VITZTHUM les conclusions de son analyse statistique.

Les cendres n'ont guère donné que des résultats variables, d'us surtout au départ de l'ion potassium avant les cendres claires. La solution semble être le dosage de tous les éléments minéraux et oligoéléments du café. A ce sujet les travaux de BRANCO FERREIRA (27) et des ses collaborateurs constituent un apport important.

Les cafés spontanément dépourvus de caféine soulèvent de nombreux problèmes, notamment en raison de la présence d'hétérosides amers, tels que la cafamarine. Ces études sont poursuivies par le laboratoire de l'I.F.C.C.

conseillé par le Professeur POISSON (28 à 32).

Les relations entre les traitements technologiques, la composition chimique et les caractères organoleptiques du café ont été étudiées activement par WOOTTON (33,34,35), NORTHMORE (36 et 37), MENCHU (38) TELEGDY-KOVATS (39), GIBSON (40) et WURZIGER (41) entre autres.

Les caractères organoleptiques du café boisson, difficiles à exprimer d'une manière objective, notamment à cause des traditions propres à chaque pays, ont été peu examinés. En raison de la très grande importance de ce problème, l'analyse sensorielle de base se développe peu à peu et fournira sans doute des résultats intéressants.

Les propriétés pharmacologique du café sont largement étudiées sous la présidence efficace de CZOK (42 à 46). On peut extraire des nombreux thèmes de recherches les actions sur le système nerveux central, sur le métabolisme des matières grasses et des sucres, sur les fonctions hormonales, etc. Au reste les noms de HEYDEN (47 à 49), AMMON (50), MALORNY (51), SIEDEK (52), MUELLER-LIMROTH (53), etc. vous sont familiers. Dans le domaine particulier d'une éventuelle action mutagénique de la caféine une contribution importante nous a été fournie par ROEHRBORN (54-55). Un groupe d'étude "Glieffetti biopharmacologici del Caffè" a réuni d'autre part à trois reprises en Italie, les chercheurs intéressés par ces problèmes sous la présidence de VIOLA.

3. En fin des rapports intéressants n'ont pas eu de lendemain ou du moins fort peu, par exemple des études concernant divers paramètres de la préparation du café boisson, procédés et conséquences de la torréfaction par BULLO (56), ARNESTAD (57), SMITH (58) finesse de mouture et extraction par VAN VEEN (59), ILLY (60) RABECHAULT (61) etc.; la désignation des qualités organoleptiques du café par LE MAGNEN (62) et leur appréciation par HAEVECKER (63). Qu'il nous soit à ce propos permis d'exprimer un regret (et par voie de conséquence un souhait): le produit consommé du café est la boisson et l'on constate en fait que celle-ci est peu étudiée, ne serait-il pas temps de s'y intéresser de façon plus approfondie et de partir d'elle, qui constitue un tout global vis à vis du consommateur, pour remonter à partir de ces données fondamentales chimiques, physiques, organoleptiques et physiologiques, jus qu'au café vert en passant par le café torréfié et l'extrait de café.

Nous espérons que les discussions qui ne manqueront pas de s'établir au cours de ce 6ème Colloque nous feront aborder ces problèmes importants et que de ces confrontations sortira une direction de recherches fructueuses pour tous.

Enfin l'ASIC anime des colloques sur la Chimie des Cafés et c'est son rôle. Mais elle ne s'appelle pas chimique, mais scientifique, c'est-à-dire que nous avons vou

lu lui laisser le champ libre pour aborder d'autres problèmes scientifiques que les problèmes chimiques. Par exemple, nous avons envisagé des colloques sur l'Agronomie des cafés, et COSTE vous en parlera tout à l'heure, et d'autres sur la Technologie du café que notre président QUIJANO RICO a commencé à préparer en installant une exposition de matériel destiné au café.

Tout cela réalisé dans un pays qui se place au second rang des pays producteurs de café, en pleine collaboration entre les producteurs que vous êtes et les consommateurs que nous sommes, tout cela c'est l'esprit de l'ASIC stimulé par le café.

1. ILLY E., (1) p. 17
2. KIEFE R., (2) p. 91
3. GUILBOT A., (1) p. 24
4. NAVELLIER P., BRUNIN R., (1) p. 99
5. CHASSEVENT F., DALGER G., (5) p. 162
6. WILBAUX R., HAHN D., (2) p. 55
7. ADRIAN J., PENA J., MORAIS DE CARVALHO J., MIRANDA A., XABREGAS J., CORTE DOS SANTOS A., (4) p. 232.
8. ADRIAN J., XABREGAS J., PENA J., MORAIS DE CARVALHO J., GOMES N., (5) p. 371.
9. CALZOLARI C., LOKAR A., (3) p. 51.
10. WEURMAN C., (1), p. 123
11. REYMOND D., PICTET G., EGLI R.H., (2) p. 150.
12. VAN STRATEN S., DE NIE T., (4) p. 118.
13. MERRIT C. Jr., ROBERTSON D.H., McADOO D.J. (4) p. 144.
14. RUSSWURM H., (4) p. 103
15. GAUTSCHI F., WINTER M., FLAMENT I., WILLHALM B., STOLL M., (3), p. 67.
16. FLAMENT I., GAUTSCHI F., WINTER M., WILLHALM B., STOLL M., (3), p. 197.
17. GIANTURCO M.A., GIAMMARINO A.S. (2) p. 169.
18. ILLY E., RUZZIER L., (3) p. 24
19. THALER H., (1) p. 77
20. THALER H., ARNETH W., (3) p. 127
21. THALER H., ARNETH W., (4) p. 174
22. KROEPLIEN U., (5) p. 217
23. COURTOIS J.E., PERCHERON F., GLOMMAUD J.C., (1) p. 63.
24. GLOMMAUD J.C., PERCHERON F., COURTOIS J.E. (2) p. 39
25. PICTET G., MOREAU A., (4) p. 75
26. WOODMAN J.S., GIDDEY A., EGLI R.H., (3), p. 137.
27. BRANCO FERREIRA L.A. et al. (5) p. 51
28. d'ORNANO M., et al. (2) p. 131.
29. d'ORNANO M., et al. (2) p. 101.
30. CHASSEVENT F., et al. (3) p. 175.
31. ROSTOLAN J. de, POISSON J.E. (4) p. 59.
32. ROSTOLAN J. de, (5) p. 149.
33. WOOTTON A.E., (2) p. 259
34. WOOTTON A.E., (3) p. 398
35. WOOTTON A.E., (5) p. 316

36. NORTHMORE J.M., (4) p. 47
37. NORTHMORE J.M., (3) p. 405
38. MENCHU J.F., ROLZ C., ARIMANY E., (4), p. 166.
39. TELEGDY-KOVATZ L., KELEMEN-SZILAS M., (4), p. 186.
40. GIBSON A., (5) p. 246.
41. WURZIGER J., (5) p. 383
42. CZOK G., (2) p. 239.
43. CZOK G., (3) p. 269.
44. CZOK G., (3) p. 292.
45. BOENICKE R., CZOK G., (4) p. 209
46. CZOK G., et al. (5), p. 408
47. HEYDEN S., O'FALLON W.M., (4) p. 201
48. HEYDEN S., (5) p. 337
49. HEYDEN S., (5) p. 344
50. AMMON H.P.T., ZELLER W., ESTLER C.J., (3), p. 317.
51. MALORNY G., WALTER W., (3) p. 374
52. MUELLER-LIMROTH W., (5) p. 375
53. SIEDEK H., et al. (5) 348.
54. ROEHRBORN (3) p. 332
55. ROEHRBORN (5) p. 392
56. BULLO T., ILLY E., (1) p. 158
57. ARNESTAD K.G., (5) p. 280
58. SMITH R.F., WHITE G.W., (2) p. 207
59. VAN VEEN T., VREESWIJK J.H., (4) p. 192
60. ILLY E., RUZZIER L., (1) p. 177
61. RABECHAULT H., (1) p. 161
62. LE MAGNEN J., (2) p. 121
63. HAEVECKER U., (4) p. 254.

NAVELLIER P., CHASSEVENT F., Dix années de travaux ASIC sur la Chimie des cafés : Résultats et Espérances. 6ème Colloque sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

En 1963 se tenait à Paris le "premier Colloque International sur la Chimie des cafés verts, torréfiés et leurs dérivés". Monsieur ILLY y déplorait que la recherche scientifique s'intéresse infiniment moins au café qu'au pétrole que le précède au niveau commercial.

Nous considérons ici :

1. quels problèmes ont été résolus par l'ASIC.
 - dosage de l'eau dans les cafés verts, torréfiés et solubles.
 - détermination de l'extrait soluble de café torréfié
 - Importance de la vitamine PP dans le traitement de la pellagre.
 - de nombreuses techniques à développer ont fourni des résultats intéressants.
2. Les problèmes en cours d'étude :
 - Documentation - Echantillonnage - Application à l'odeur et à l'arôme du café de la chromatographie en phase gazeuse, des spectrométries IR, UV, RMN de masse, etc. Les progrès dans ce domaine ont été considérables et de nouveaux développements sont attendus. Protides - Glucides - Lipides - Acides,

phénoliques et non - Caféine pour laquelle de nombreuses méthodes sont proposées, mais la choix n'est pas encore réalisée et il faudrait considérer les complexes que peut former la caféine. Les cendres ont donné des résultats très variables selon leur mode d'obtention, mais en revanche l'analyse par éléments définis s'est révélée prometteuse.

Cafés naturellement dépourvus de caféine - Préparations technologiques primaires et industrielles. Les caractères organoleptiques du café ont été peu abordés mais l'analyse sensorielle se développe. Les propriétés pharmacologiques de la caféine, du café et de ses divers constituants.

3. Les études que nous souhaiterions voir figurer dans les prochains travaux de l'ASIC :
 - la documentation, encore trop dispersée, devrait être rassemblée et utilisable par chacun de nous. Les techniques qui permettraient de mieux connaître la composition chimique du café, par exemple les précurseurs de la saveur, les composants aromatiques et sapides etc., en fin de compte tout ce qui fait l'originalité du café devant toutes les autres plantes alimentaires. Les caractères organoleptiques et les actions physiologiques sur l'être humain.

NAVELLIER P., CHASSEVENT F., Diez años de trabajos ASIC sobre la Química de los Cafés : Resultados y Esperanzas. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

En 1963 se llevó a cabo en Paris el "Primer Coloquio Internacional sobre la Química de los cafés verdes, torrefactados y sus derivados". El doctor ILLY lamentó en ese entonces que la investigación científica se interesa mucho menos por el café que por el petróleo, el cual le precede a nivel comercial.

Consideraremos aquí :

1. los problemas resueltos por la ASIC :
 - dosificación del agua en los cafés verdes, torrefactados y solubles.
 - determinación del extracto soluble del café torrefactado. Importancia de la vitamina PP en el tratamiento de la pelagra.
 - numerosas técnicas aún por desarrollar han dado resultados interesantes.
2. los problemas en proceso de estudio :
 - documentación, muestreo, aplicación de la gascromatografía IR, UV, NMR, y de la espectrometría de masas al olor y al aroma del café. Los progresos en ese campo fueron considerables y se esperan nuevos desarrollos. Protidos - Glúcidos - Lípidos - Ácidos, fenólicos y no fenólicos - Cafeína para la cual varios métodos han sido propuestos, pero la elección no se ha hecho aún y se tendrán que considerar los complejos que puede formar la cafeína. Las cenizas han dado resultados muy variables, según su modo de obtención el análisis de elementos definidos se hace prometedor. Naturalmente cafés descafeinados. Preparación tecnológica primaria e industrial. Los características orga-

rolépticas del café han sido examinadas muy poco pero el análisis sensorial se desarrolla. Las propiedades farmacológicas de la cafeína, del café y de sus diferentes componentes.

3. Los estudios que deseáramos ver en los próximos trabajos de ASIC :
 - la documentación, aún bastante dispersa, deberá ser reunida y utilizable por cada uno de nosotros. Las técnicas que nos permitirán conocer mejor la composición química del café, por ejemplo, los precursores del sabor, los componentes aromáticos y sápidos, etc. En fin todo lo que hace la originalidad del café comparado con las otras plantas alimenticias. Las características organolépticas y las funciones fisiológicas en el ser humano.

NAVELLIER P., CHASSEVENT F., Ten Years ASIC Work on the Chemistry of Coffee: Results and Hopes. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9, juin 1973.

In 1963, in Paris, was held the "Premier Colloque International sur la Chimie des Cafés verts, torréfiés et leurs dérivés". Mr. ILLY complained then that the scientific research is far less interested in coffee than in oil which is ahead of it at a commercial level.

We will consider here :

1. The problems solved by the ASIC :
 - quantitative determination of water in green, roasted and soluble coffee.
 - determination of the soluble extract of roasted coffee. Importance of vitamin PP in the pellagra treatment - many techniques to be further developed have already provided interesting results.
2. Problems being studied :
 - documentation, sampling, application of gas chromatography IR, UV, NMR, and mass spectrometry to coffee odour and aroma. Advances in that field are important and new developments are expected: protids, glucids, lipids, acids, phenolic or not, caffeine for which several methods were proposed, but no choice has been made yet and we should consider the complexes which could be caused by caffeine. The data provided for ashes varied widely according to the way they were treated, but analysis on definite elements proved very satisfactory. Coffee naturally poor in caffeine. Primary and industrial preparations. Little work was done on the coffee organoleptic features but studies on sensory evaluation are being developed. Pharmacological properties of caffeine, coffee and its various constituents.
3. Topics which we would like to be studied next by the ASIC :
 - the documentation, too scattered yet, should be collected and available for all of us. The techniques which would allow us to have a better knowledge of the chemical composition of coffee : i.e. forerunners of flavour, the flavour and savour (taste) components, etc., in the end, all that makes coffee original com-

pared to all food crops. Organoleptic features and physiological effects upon the human being.

NAVELLIER P., CHASSEVENT F., Zehn Jahre Arbeiten über die Chemie des Kaffees bei der ASIC : Ergebnisse und Hoffnungen. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

In 1963 fand in Paris das erste, internationale, wissenschaftliche Kolloquium über Kaffee statt. Herr ILLY bedauerte da, dass die wissenschaftliche Forschung sich viel weniger mit dem Kaffee als mit dem Petroleum, trotz dem zweiten Platz des Kaffees in internationalen Handel. Wir betrachten hier :

1. Die von der ASIC gelösten Probleme :
 - Bestimmung der Feuchtigkeit in rohen, bzw. gerösteten Kaffee und in Kaffee-Extrakt Pulvern.
 - Bestimmung des Vitamins PP zur Heilung der Pellagra. Verschiedene Verfahren, die noch zu verbessern sind, haben interessante Ergebnisse geliefert.
2. Die jetzt untersuchten Probleme :
 - Literatur, Stichprobenverfahren. Die Fortschritte der Analyse von Geschmack- und Geruch Komponenten mittels Gaschromatographie IR, UV, NMR und Massenspektrometrie sind sehr bedeutsam. Eiweiss, Zucker, Fette, Phenolische bzw. nicht phenolische Säuren. Für die Bestimmung des Koffeins werden zahlreiche Methoden vorgeschlagen, ausserdem sind die eventuellen Komplexe des Koffeins weiter zu untersuchen. Es wird die Methode nach sehr unterschiedlichen Ergebnissen für die Asche erhalten, aber die Bestimmung der verschiedenen Elemente ist interessant. Natürlich koffeinfreie Kaffees. Primäre und industrielle technologische Verfahren. Die organoleptischen Eigenschaften werden wenig untersucht, aber die Sinnprüfung entwickeln sich. Die pharmakologische Wirkung des Kaffees, des Koffeins und anderer Komponenten.
3. Die wünschenswerten Untersuchungen:
 - die verstreute Literatur könnte gesammelt werden. Die Entwicklung der Verfahren um sich einer besseren Kenntnis der chemischen Zusammensetzung zu nähern insbesondere im Bereich des Aromas und des Geschmacks. Die organoleptischen Eigenschaften. Die physiologischen Wirkungen auf den Menschen.

DISCUSSION

J.L. MULTON : M. Navellier qui a beaucoup parlé du dosage de l'eau, si le problème de l'usage des appareils électriques rapides est un problème important dans le cas du café. Je pose la question car ma spécialité est plus celle des céréales que du café, c'est donc une question d'information.

P. NAVELLIER : Il est du dosage de l'eau comme du dosage de la caféine. Il y a beaucoup des méthodes, cependant à travers toutes ces méthodes, nous avons pensé que la première méthode de référence du WILBAUX était celle qu'il fallait prendre ou remplacer par une nouvelle méthode

mais comparer à celle-là. C'est, je crois pas une méthode électrique, la méthode pratique, oui, on a pris une méthode d'étude très simple, parce s'allait bien très rapide. Mais une autre méthode peut aussi bien être choisie seulement il faudrait l'étudier et adopter officiellement.

B. MARTINEZ V.: Me excusa Señor Navellier, no tuve

oportunidad de oír su punto referente a la determinación de humedad. Sin embargo, quiero exponerle que el método en referencia, en actualidad, en uso por la ISO, lo hemos usado en nuestro laboratorio, tanto para el café verde, como para el café tostado. Hemos tenido muy buenos éxitos y nos permitimos recomendarlo.

PROGRES REALISES EN AGRONOMIE CAFEIERE PERSPECTIVES D'AVENIR

R. Coste
Dirécteur Général de l'Institut
Français du Café et du Cacao
Paris - France



René Coste

Les progrès réalisés en agronomie tropicale, particulièrement en caféiculture, depuis dix à quinze ans sont très importants et sans doute comparables à ceux enregistrés dans la production des pays tempérés. Ils ont, comme ces dernières, bénéficié des acquis scientifiques récents dans les domaines de la génétique, de la physiologie, de la biochimie etc., et aussi des techniques perfectionnées telles que l'utilisation de radio-isotopes ou encore des possibilités offertes par l'informatique pour l'exploitation très poussée des résultats de l'expérimentation.

I AMELIORATION DU MATERIEL VEGETAL

C'est semble-t-il, dans le domaine de la génétique que les progrès les plus remarquables de ces dernières années ont été enregistrés, avec les haploïdes et les cultures de tissus végétaux.

Qu'entend-on par haploïdes ? Il s'agit d'individus ayant un nombre de chromosomes égal à la moitié du nombre chromosomique normal de l'espèce à laquelle ils appartiennent, obtenus ou isolés par différentes techniques; pollen irradié, pollen avorté, dissociation d'embryons dans des graines po-

lyembryonnées. C'est par celle-ci que l'I.F.C.C. a obtenu des résultats intéressants sur le cacaoyer. Mais actuellement la méthode la plus originale et la plus prometteuse pour "fabriquer" des haploïdes est celle qui consiste à ré-générer des plantules à partir de calcs produits par culture de tissus haploïdes. C'est ainsi qu'à partir d'anthers prélevées sur les étamines florales avant maturité, on a pu obtenir des calcs haploïdes issus de la multiplication de cellules-mères des graines de pollen. A signaler que cette méthode a déjà été mise au point pour une dizaine d'espèces végétales (tabac, asperge, etc.) et qu'elle sera sans doute bientôt pour d'autres, notamment le caféier. L'I.F.C.C. a, pour sa part, créé en Côte d'Ivoire un laboratoire de biologie cellulaire où cette recherche est inscrite à son programme.

Le passage par la phase haploïde offre des avantages considérables. Tout d'abord celui d'obtenir immédiatement la manifestation de tout gène récessif et d'éliminer tous les gènes défavorables ou létaux, mais également celui de "fabriquer" en doublant le nombre chromosomique des individus diploïdes fertiles (les haploïdes sont généralement stériles) parfaitement homozygotes et de fixer ainsi certains caractères qui seront obligatoirement transmis à leur descendance.

On peut même utiliser directement certains haploïdes fertiles, en particulier les dihaploïdes obtenus à partir d'une espèce tétraploïde. L'individu haploïde sera dans ce cas équipé de deux génomes (au lieu d'un) et les croisements pourront donc théoriquement être tentés directement avec d'autres espèces diploïdes. Des résultats remarquables ont été obtenus ainsi, en particulier pour l'amélioration de la pomme de terre et le cotonnier. On voit immédiatement tout l'intérêt de cette méthode si elle pouvait être appliquée en vue de la création de dihaploïdes de *C. Arabica*, en vue de l'hybridation par les espèces diploïdes sauvages ou cultivées de *Coffea*.

Avec ces acquisitions de la génétique moderne, les limites de l'amélioration du matériel végétal par les méthodes traditionnelles de la sélection et des combinaisons permises par l'hybridation sont reculées et une voie nouvelle, originale de progrès est ouverte aux généticiens, spécialistes des caféiers.

Les perspectives ouvertes par ces méthodes ne doivent pas pour autant faire oublier les progrès obtenus un peu partout dans le monde dans l'amélioration du caféier par les voies traditionnelles de la sélection. On citera notamment l'augmentation étonnante du potentiel de productivité des deux espèces *Arabica* et *Canephora*, mais surtout cette dernière. Des rendements moyens de l'ordre de 2 à 3 t de café marchand à l'ha sont aujourd'hui obtenus en plantation clonale industrielle de *Robusta*, alors qu'il y a dix ans, 1 t/ha était considéré comme un excellent résultat en grande exploitation.

Mais c'est bien dans le domaine de l'hybridation interspécifique que les résultats les plus spectaculaires ont été enregistrés, avec les familles de nouveaux caféiers, créés par l'I.F.C.C. en Côte d'Ivoire et en voie de développement industriel, les "Arabusta". Il s'agit d'hybrides équilibrés entre *C. Arabica* et *C. Robusta* qui allient, avec plus ou moins de succès, selon les associations génétiques, aux caractères bien connus de résistance aux maladies et notamment à la rouille due à *Hemileia*, de rusticité et de productivité des *Robusta*, les qualités organoleptiques des *Arabica*.

L'exploitation très prochaine de ces "Arabusta" marquera un avantage considérable pour les producteurs africains avec la possibilité qui leur est offerte de produire à basse altitude, c'est-à-dire dans des conditions écologiques qui interdisent l'Arabica culture, des cafés très améliorés du point de vue aromatique.

On signalera aussi dans ce même domaine génétique, les travaux très poussés des chercheurs brésiliens (Campinas) pour sélectionner des variétés résistantes à l'*Hemileia vastatrix*, recherches entreprises depuis longtemps au Kenya, aux Indes.

Les revues techniques ont noté récemment la création, au Brésil, d'une nouvelle variété d'*Arabica*; le *Catuai*, obtenue

par hybridation entre les variétés "catuira" et "mundo Novo".

Enfin, on doit mentionner les recherches génétiques, conduites à Madagascar par l'I.F.C.C. en collaboration avec l'ORSTROM, sur les espèces sylvestres sans caféine; les collections comptent maintenant une cinquantaine d'espèces rassemblées sur les Stations Café de l'I.F.C.C. et très activement étudiées tant sur leur structure et leur biologie génétique que sur leurs descendance hybrides. Ce matériel constitue un véritable trésor pour les recherches en ce domaine. Les perspectives qu'elles ouvrent sont extraordinaires avec, entre autres, la possibilité un jour de produire des cafés sans caféine ou une gamme de types dont le taux approximatif de la charge en caféine sera fonction de l'équipement génétique.

N'anticipons pas cependant sur l'avenir, car ces travaux, très ardu, exigent un travail d'équipe où collaborent botanistes, systématiciens, généticiens, biologistes, agronomes, chimistes, et on ne peut raisonnablement espérer de résultats vraiment positifs avant un certain temps, mais leur impact économique sur le marché international serait considérable.

II AGRONOMIE

L'amélioration des techniques agronomiques notée dans le monde durant la dernière décennie est étroitement liée à l'approfondissement des connaissances sur le caféier dans les domaines de la biologie végétale et de l'écophysiologie d'une part, et de l'agro-socio-économie d'autre part.

Les données scientifiques fondamentales ou appliquées sont alors soigneusement passées au crible de l'expérimentation dans les centres de recherches ou stations d'essais selon le critère de leur efficacité sur la productivité et de la rentabilité des techniques élaborées.

C'est ainsi que sur le plan de la multiplication du matériel végétal, les résultats des études de la rhizogénèse ont pu se concrétiser par la mise au point de techniques de bouturage industriel (parc à bois, bac de bouturage, ombrière d'acclimatation et de stockage) largement exploitées en Afrique francophone dans les programmes de développement de la culture de *C. canephora* de sélection clonale, avec une production de l'ordre de plusieurs millions de plants par an, destinés aux Services de développement.

C'est surtout dans l'adoption de plus en plus générale du principe de la culture sans ombrage que les acquis de la biologie florale et de l'agro-économie ont été le mieux exploités. Le nouveau milieu écologique artificiel ainsi créé par ces caféiers réclame cependant un "management" particulier qui se répercute sur toutes les opérations culturales allant de la préparation du terrain à l'installation des plants, en passant par l'entretien des arbustes jusqu'au mode de récolte. La culture intensive en plein soleil, de

variétés ou clones adoptés à cette ambiance climatique, a ouvert la voie au progrès technique le plus marqué de l'agronomie caféière.

La nécessité du contrôle de l'érosion, ainsi bien que celle de limiter le développement des plantes adventices, conduit à adopter des dispositifs et des densités de plantation de plus en plus spécifiques à l'horticulture comme le dispositif de plantation en haie double ou triple, mis en vogue dans les pays latino-américains aux pentes raides (Venezuela, Colombie). L'introduction de très fortes densités (jusqu'à 10.000 pieds hectare) préconisées avec un certain succès économique en Colombie, mais aussi en Amérique ou au Kenya, facilitée par l'emploi de variétés basses d'Arabica (Caturra), s'inscrit aussi dans cette perspective et devrait entraîner incessamment l'emploi de nouvelles méthodes de gestion technique des plantations (recépage périodique de lignes moyennes simples ou jumelées, arrachage précoce (5-7 ans) et replantation, traitement par blocs, etc.)

Au contraire, des impératifs de mécanisation ou l'emploi possible et recommandable de plants de couverture (Flemingia congesta) de mulch (naturel ou plastique) la nécessité de cultures vivrières intercalaires sont autant de motifs valables au recours à des écartements plus lâches entre les lignes (3 à 4 m); la densité plus forte des tiges productives à l'hectare (5.000 à 6.000) pouvant alors être obtenue par l'adoption de système de taille multicaulé.

L'éclaircissement intense de l'interligne des caféiers a pour conséquence immédiate un développement accru des plantes adventices concurrentes, les problèmes de l'entretien du sol des caféières sont alors posés avec une grande acuité et le critère économique est primordial pour choisir parmi les techniques élaborées par l'expérimentation pour le contrôle des mauvaises herbes: paillage, plants de couverture desherbage mécanique ou chimique, etc.

Les besoins nutritionnelles accrues des caféiers, du fait de leur potentiel génétique de haute productivité, mis en relief par les nouvelles conditions d'exploitation, ont confirmé la nécessité et la rentabilité d'une fertilisation minérale d'appoint. A ces propos si les besoins en azote, potasse et en moindre quantité du phosphore ont pu être précisés par la recherche, notamment par l'emploi des méthodes de culture en vase de végétation et l'utilisation de diagnostic foliaire. Ces méthodes ont également mis en évidence dans certains cas les besoins du caféier en d'autres macro-éléments: magnésium, soufre, mais aussi en oligo-éléments: Bore, manganèse, fer, zinc, en particulier sur divers sols d'origine volcanique, chimiquement riches, mais déséquilibrés.

Les symptômes des carences induites sont désormais bien connus et les brochures de vulgarisation illustrés par les soins des principaux centres d'expérimentation ont popularisé ces connaissances.

S'il est universellement prouvé que l'apport massif d'engrais azotés doit constituer le pivot de la fertilisation minérale, les essais d'engrais multilocaux se sont révélés toutefois nécessaires pour définir plus exactement et éventuellement moduler selon la période du cycle cultural les équilibres minéraux à fournir aux exploitations selon les qualités les plus adéquates des sols concernés, les caractères des clones ou variétés employés et les autres techniques culturales mises en œuvre.

L'irrigation des caféiers représente aussi un mode d'intensification de la caféiculture dont l'intérêt s'est trouvé renouvelé dans le système de culture sans ombre.

En accord avec la biologie de l'arbre, il est reconnu qu'un apport d'eau est utile sinon nécessaire, durant les périodes critiques que représentent la floraison, la nouaison et la maturation de la récolte concomitante de la poussée végétative des arbustes. Ces irrigations sont d'autant plus rentables (amortissement rapide des équipements indispensables) qu'elles s'appliquent à des caféières établies dans des écologies où la pluviométrie est réduite ou anarchique durant ces périodes cruciales pour la productivité. Ceci est bien entendu valable pour les caféières Arabica installées en zone tropicale assez arides (Kenya, par exemple), mais son utilité s'est fait jour également pour la Robustaculture des zones subéquatoriales à quatre saisons où l'intensité de la petite saison sèche coïncide souvent avec l'époque de grossissement maximum des fruits (Côte occidentale d'Afrique).

Les données agrologiques concernant notamment les caractéristiques physicochimiques des sols interviennent alors combinées avec les données climatiques pour préciser les méthodes les plus adaptées à l'application de l'eau (doses et fréquences, système d'irrigation). A cet égard, le système d'irrigation par aspersion a montré de grands avantages, notamment dans sa souplesse d'utilisation en terrain de topographie variée.

Les derniers essais en cours tendent à démontrer l'efficacité et une éventuelle meilleure rentabilité du système d'irrigation "au goutte à goutte" vis à vis de l'économie de l'eau dans les caféières.

C'est dans l'amélioration des méthodes de récolte qu'on peut concevoir l'utilité la plus prochaine de certaines substances de croissance; comme l'ont démontré des résultats prometteurs (d'origine aussi diverse que Puerto Rico, le Kenya, la Côte d'Ivoire) de l'Éthrel (Ethrel, générateur d'éthylène) dans son action spectaculaire sur le groupement de la maturation des fruits avec pour conséquence une économie réalisée sur le nombre de passage de récoltes.

Des tendances dégagées par cette nouvelle technologie plus rationnelle, il semble qu'on s'achemine progressivement vers une exploitation de plus en plus rapide et systématique des connaissances fondamentales acquises dans les labora-

toires et les champs d'essai. Il n'est donc pas utopique de prévoir le moment où l'accumulation des données scientifiques et leur utilisation corrélatrice par l'informatique permettront de dégager des lois agronomiques non empiriques adaptées aux diverses spéculations agricoles et de programmer avec une sécurité croissante les techniques culturales à mettre en œuvre dans une écologie donnée. Les incertitudes de l'expérimentation seront alors de plus en plus restreintes, et celle-ci pourra se limiter aux essais d'adaptation microclimatique, d'innovations techniques (matériels ou produits) dont l'ingéniosité humaine n'est pas avare. Il est à souhaiter dans cette hypothèse que la recherche caféière ne soit pas négligée et que les pouvoirs publics et/ou les organisations professionnelles contribuent sans délai à lui fournir les moyens de parvenir ainsi le plus vite possible à un mieux-être des producteurs.

III. DEFENSE DES CAFÉIERS

En phytopathologie un grand nombre de recherches dans le monde ont porté sur le problème des rouilles, principalement la rouille due à *Hemileia vastatrix*.

L'un des axes principaux des recherches porte sur l'étude des races de rouilles et la réaction (sensibilité ou résistance) des variétés de caféiers à ces races et l'étude biochimique de la résistance, de manière à pouvoir mettre sur pied un programme de sélection orienté sur la résistance au pathogène.

Le Centre de Recherches sur les Rouilles, à Oeiras (Portugal) a établi la classification de vingt-cinq races et dans tous les pays caféiculteurs en Afrique, en Union Indienne, en Amérique Latine des équipes de pathologistes associées à des sélectionneurs ont donné à ce programme une priorité qui s'impose d'autant plus que la constatation de la présence il y a deux ans de l'*Hemileia vastatrix* au Brésil, donc sur le Continent américain, jusqu'alors exempt, fait peser sur la production de ce pays et des pays voisins une menace extrêmement grave.

Une autre espèce de rouille, *Hemileia coffeicola*, a été identifiée au Cameroun il y a une quarantaine d'années et paraît au moins aussi dangereuse que la première. Une étude biologique et écologique de cette maladie, localisée pour le moment dans quelques pays d'Afrique centrale, est en cours au Cameroun (I.F.C.C.).

Si dans le domaine de la protection chimique un certain nombre de pays (Indes, Kenya, Cameroun) ont perfectionné les méthodes d'application des fongicides, on constate que les composés cupriques sont toujours les produits les plus efficaces. D'autres formulations, telles que l'orthodifolatan et les fongicides systémiques du type benomyl font cependant preuve d'une activité intéressante.

L'étude du déterminisme biochimique de la résistance aux maladies et aux parasites ne fait que débiter, mais c'est

une voie de recherche prometteuse qui retient l'intérêt de nombreuses équipes scientifiques dans le monde. Les études en cours au Portugal au Centre d'Etudes des Rouilles ont déjà mis en évidence la présence d'un facteur immunitaire dans les cellules des feuilles attaquées par le parasite. Les travaux à venir devront préciser la nature chimique de cette "phytoalexine" et l'expérimentation devra ensuite nous renseigner sur les possibilités d'application pratique de cette découverte.

En zone d'altitude et sur l'Arabica un autre problème a reçu une grande attention et fait l'objet de nombreux travaux, notamment au Kenya et au Cameroun. Il s'agit de l'antracnose des baies du caféier (C.B.D.) due à *Colletotrichum coffeanum*. L'évolution de la maladie et de la réaction de l'hôte ont pu être définies. On sait maintenant que la phase la plus grave est celle du début de contamination, car elle coïncide avec un niveau de grande vulnérabilité des baies. Cette connaissance des mécanismes de l'infection a permis de perfectionner les traitements de fongicides (produits cupriques, systémiques), mais également de mettre au point une méthode originale de lutte intégrée, celle de l'irrigation thérapeutique des caféiers. Là également, on s'oriente vers la mise en place de collections de cultivars susceptibles de présenter un certain degré de tolérance, voire de résistance à la maladie.

Concernant l'entomologie, un grand nombre de travaux ont permis soit de trouver des solutions originales à des problèmes particuliers, soit de perfectionner les méthodes de lutte qui classiquement ont fait leurs preuves.

A cet égard, le problème du scolyte des grains, le *Stephanoderes hampei*, reste l'un des plus préoccupants et les dispositions très sévères appliquées par certains Pays, et particulièrement les Etats-Unis par les Services de contrôle à l'importation des cafés, donnent à cette question un intérêt renforcé.

Par l'application de méthodes classiques à base d'insecticides organochlorés, on est arrivé à faire baisser considérablement le taux d'attaques, à la condition que l'impact de l'insecticide coïncide avec la période de plus grande sensibilité de l'insecte. Récemment au Cameroun on a pu démontrer qu'avec des traitements à volume extrêmement réduit (U.L.V.) un bon contrôle de ces déprédateurs pouvait être obtenu.

La découverte d'insecticides systémiques a été également un facteur de progrès notable dans la lutte contre les insectes.

Dans le domaine de la connaissance et des méthodes d'application des pesticides (fongicides et insecticides), il semble qu'on soit maintenant arrivé à une sorte de palier. Des méthodes éprouvées donnent des résultats sûrs. Cependant les produits chimiques, qui ne disparaîtront certes point de l'arsenal classique devront être utilisés en complément d'autres méthodes plus élaborées.

L'association des méthodes biologiques, des méthodes agronomiques et des méthodes chimiques, connue sous le nom de lutte intégrée est appelée à prendre une place de plus en plus importante.

Cette orientation nouvelle dans le domaine de la protection des végétaux sera probablement dans le domaine concerné la caractéristique de la prochaine décennie.

IV LA TECHNOLOGIE DU TRAITEMENT DES RECOLTES

Les techniques et le matériel du traitement des récoltes ont fait peu de progrès, il faut le reconnaître depuis longtemps. Pour ce dernier si l'on excepte quelques matériels nouveaux, comme les trieuses électroniques ou le classement densimétrique Agard, il n'y a à notre connaissance, rien de bien saillant à signaler. Les dépulpeurs à disques ou à tambour, les démucilagineuses "Raong" comme les décortiqueurs, les déparcheurs ou les catadors, ont peu évolué depuis un demi siècle. Les raisons de cet état de choses peuvent être attribuées au coût très onéreux de mise au point de prototypes et au fait qu'un grand nombre de planteurs, notamment en Afrique, travaillent au stade artisanal avec du petit matériel.

Mais cette situation est en pleine évolution. En Côte d'Ivoire on crée des usines régionales de grande capacité ailleurs on met en place des installations collectives de traitement (Coopératives) etc. et il est bien évident que tôt ou tard le besoin apparaîtra de disposer de matériel plus moderne.

Dans cet ordre d'idées il faut signaler les essais d'adaptation au décorticage du café de matériel agissant par compression et décompression brutale de l'air dans une enceinte utilisée pour certains grains. Egalement, l'application au café du triage densimétrique sur lit fluidisé sec, etc.

Peut-être aussi pourrait-on reprendre certaines recherches sur l'action des enzymes dans la fermentation du café par voie humide. Les progrès scientifiques enregistrés ces dernières années dans la connaissance de celles-ci laissent à penser qu'une "relance" de ces recherches ne serait pas inutile.

On voit donc que contrastant avec l'activité de recherche dans le domaine de l'agronomie, la technologie du produit a peu évolué. Il est cependant très souhaitable que l'attention des constructeurs, des ingénieurs se porte sur ces problèmes pour valoriser qualitativement les efforts d'amélioration faits au stade cultural.

On peut aussi se demander si une attention suffisante a été apportée à l'utilisation des sous-produits du traitement des récoltes, tels par exemple que les pulpes qui contiennent des quantités non négligeables de matières protéiques, peut être récupérables pour l'alimentation humaine ou animale. A ce propos on notera avec satisfaction les travaux récents

faits dans ce domaine de l'utilisation des sous-produits par des spécialistes de notre pays hôte, la Colombie.

On signalera aussi que les coques, déchet de traitement du café par voie sèche, ont trouvé une utilisation en Côte d'Ivoire; par turboalternateur les centrales électriques qui fourniront l'énergie nécessaire au fonctionnement des nouvelles usines. On étudie actuellement la possibilité d'utiliser les excédents de coques pour la fabrication de panneaux agglomérés pour travaux de menuiserie ou de construction.

Enfin, en ce qui concerne le stockage des café en coques sous climat tropical, chaud et très humide, des essais concluants ont été faits par l'I.F.C.C. en Côte d'Ivoire. On est assuré, sous certaines conditions, de pouvoir au moment de la récolte stocker les quantités de café-coque nécessaires au fonctionnement des usines toute l'année. Indépendamment de cette expérimentation, la conservation des cafés-parches en magasin ou en silo a fait l'objet d'une mise au point dans différents pays.

Cet exposé, très exhaustif, sur les recherches agronomiques nous a donné l'occasion de mettre en évidence quelques résultats, parmi les plus importants, obtenus ces dernières années. Vous voudrez bien m'excuser si, faute de temps, j'ai dû limiter à ce qui m'a paru l'essentiel.

Il est très instructif de constater que ces travaux ne le cèdent en rien, par leur importance et leur intérêt, à ce qui a été réalisé dans le domaine de la chimie, objet du Colloque A.S.I.C. L'agronome que je suis éprouve une grande satisfaction et une certaine fierté devant ce résultat qui fait honneur à tous ceux qui dans le monde, à quelque discipline qu'ils appartiennent, ont pour mission de travailler à l'amélioration des conditions de la production caféière.

COSTE R., Progrès réalisés en Agronomie Caféière, Perspectives d'Avenir. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Les progrès réalisés en agronomie tropicale, particulièrement en caféiculture, depuis dix à quinze ans, sont très importants et sans doute comparables à ceux enregistrés dans la production des pays tempérés. Ils sont, comme ces dernières, bénéficiés des acquis scientifiques récents dans les domaines de la génétique, de la physiologie, de la biochimie etc., et aussi des techniques perfectionnées telles que l'utilisation de radio-isotopes ou encore des possibilités offertes par l'informatique pour l'exploitation très poussée des résultats de l'expérimentation.

L'auteur fait un "tour d'horizon" de ces problèmes et cite de nombreux exemples.

COSTE R., Progresos realizados en la agronomía cafetera, perspectivas del futuro. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

Los progresos realizados desde 10 a 15 años en agronomía tropical, particularmente en la caféicultura, son muy importantes e indudablemente comparables con aquellos registrados en la producción de los países templados. Estos como los últimos, han sido beneficiados por avances científicos recientes en los campos de la genética, de la fisiología, de la bioquímica, etc., y también de técnicas perfeccionadas, tales como la utilización de radio-isótopos o aún las posibilidades ofrecidas por la informática para la explotación de los resultados de la experimentación.

El autor hace una revisión de los problemas y cita numerosos ejemplos.

COSTE R., Progress of Agronomical Research in Coffee Growing, Futur Views. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

The development in tropical agronomy, especially in coffee growing, since 10 to 15 years, are very important ones and without doubt comparable with those registered in the production of non tropical countries. They had benefits from the scientific advances in the genetic, physiological and biochemical fields, etc., and also from improved methods such as the use of the radio-isotopes or from the possibilities offered by the information for the use of the results of experimentation.

The author gives a review of the problems and gives several examples.

COSTE R., Fortschritte in der Agrarforschung des Kaffees, Zukunftsperspektiven. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Die erhaltenen Fortschritte in der tropischen Agronomie im besonderen im Kaffeeanbau, während den letzten 10 bis 15 Jahren, sind sehr wichtig und ohne Zweifel vergleichbar mit denen, die in der Produktion der nicht tropischen Länder erreicht wurden. Sie sind verstärkt durch die wissenschaftlichen Fortschritte im Gebiet der Genetik, Physiologie, der Biochemie, etc., und durch verbesserte Techniken wie die Anwendung der Radio-Isotopen oder auch die Möglichkeiten die durch die Information geboten werden für die Ausbeutung der experimentellen Ergebnisse.

Der Autor gibt eine Uebersicht der Probleme und gibt einige Beispiele.

DISCUSSION

J. COLMENARES : Me han llamado la atención tres aspectos de su charla.

- 1.Cuál es el estado actual de la utilización de proteínas de la pulpa del café? Ha habido algún país en el mundo que las utilice para consumo humano?
2. Qué otros usos se le ha dado a la cascarilla del café además de combustible?
3. Qué usos ha tenido el residuo del café una vez ha sido extraído el café?

R. COSTE : Je crois pour avoir une information aussi intéressante que possible, je prierais M. Vincent, qui est le Directeur du Laboratoire de l'I.F.C.C. de donner la réponse.

J.C. VINCENT : Je pense que la première question se rapporte à l'utilisation des pulpes. Alors, nous avons sur tout utilisé les pulpes en temps qu'aliment pour les animaux. M. Coste a parlé tout alors de l'utilisation éventuellement des protéines. Là ça c'est seulement à l'état de recherches mais au point de vue pratique il n'y a pas encore des réalisations.

La deuxième question se rapportait aux coques de café. Nous ne les avons utilisés que comme combustible. Il est évident qu'on peut éventuellement les utiliser pour la fabrication du fulfural. Mais je pense que sur le plan économique ça n'est pas intéressant. C'est une question qui avait été d'ailleurs envisagée de les utiliser comme une source pour la fabrication de fulfural, mais on a dû abandonner cette idée. On a préféré l'utiliser comme combustible dans les usines de Côte d'Ivoire.

La troisième question. C'est un problème que nous n'avons pas étudié dans notre Institut, par ce que en principe nous nous n'arrêtons pas au stade du café marchand, l'utilisation en plantation directe. Il faut surtout voir cette question du côté des industriels. Je crois avoir répondu à vos questions.

G. VALENZUELA : Para ayudar a responder las preguntas formuladas por el colega, debo informarle que la Federación Nacional de Cafeteros en el Centro Nacional de Investigaciones del Café en Chinchiná, ha venido trabajando desde hace muchos años en la utilización de sub-productos del café, tanto de la parte húmeda (pulpa y mucílago) como de la cascarilla. A nivel de laboratorio y como resultado de esas investigaciones, se han obtenido múltiples productos. Basta citar alcohol, material conglomerado para construcción, levaduras "torula" como alimento rico en proteínas, concentrados con pulpa para alimentación de pollos y para alimentación de ganado, preparación de gas natural a base de pulpa fermentada para uso casero, utilización de la pulpa fresca para la generación de electricidad para radios transistores, viscosa a partir del cisco o pergamino, cartón, abonos orgánicos, etc. Sin embargo, el problema difícil que hemos encontrado y que nos parece de mucho interés, si alguien aquí tiene respuesta, es la utilización económica de esos productos. Hasta el momento los estudios de factibilidad en Colombia para la utilización de sub-productos han sido negativos desde el punto de vista de rentabilidad. El último trabajo en que estamos interesados en Chinchiná, es la utilización de la pulpa seca como enriquecedor de fertilizantes químicos para llevar también fertilizante orgánico al cafeto. Ya tenemos pruebas de comportamiento agronómico de las plántulas con este tratamiento muy promisorias, pero de ahí, a obtener una fábrica que comercialmente pueda operar ese sub-producto hay todavía una gran brecha.

R. COSTE : Il s'agit effectivement M. Valenzuela du stockage de la cerise sèche. Café-coque. La Côte d'Ivoire est en train de mettre en place un ensemble de 9 usines régionales de grande capacité, qui centraliseront toute la production de la région. On supprime ainsi des milliers de petits décortiqueurs que travaillent dans les villages et qui font un très mauvais travail, par ce qu'il y a beaucoup de brisures, les appareils sont usés, travaillent mal, rafistolés avec du fil de fer. Il y avait des gros déchets. Ce n'est pas la seule raison pour laquelle la Côte d'Ivoire a décidé de reviser tout cela, mais c'est une des raisons. Et elle a décidé de créer 9 usines régionales. La première usine est en cours de montage actuellement. Alors le problème qui se posait était d'assurer à ses usines un fonctionnement toute

l'année. On ne pouvait pas avoir l'amortissement du matériel d'une usine qui allait traiter 50.000 tones de café-coque par exemple, dans l'année, en 3-4 mois. Il fallait trouver, il fallait étaler ça, toute l'année avec un matériel de capacité plus réduite. Se posait donc le problème de la conservation, du stockage pendant plusieurs mois du café apporté par des planteurs. Et c'est ainsi que notre Institut a été consulté par la Côte d'Ivoire pour savoir si cet stockage était possible et dans quelles conditions il était possible. Le problème qui nous a été posé, nous l'avons travaillé et nous avons maintenant obtenu une solution positive, le stockage est possible, mais il y a cela des conditions dont je vais laisser le soin à M. Vincent de vous en parler.

ESTUDIO ECONOMETRICO DE LA FUNCION CONSUMO PARA EL CAFE EN ALGUNOS PAISES INDUSTRIALIZADOS

L. F. Tapias
Université de Paris
Universidad Externado de Colombia
Bogotá – Colombia



Luis Fernando Tapias

INTRODUCCION

El propósito del presente trabajo es el de estudiar la estructura del consumo del café en los países industrializados, en función del ingreso determinando una función matemática para cada país.

Entre dichos países se han seleccionado los siguientes: Estados Unidos y Canadá en Norteamérica; Alemania Federal, Reino Unido, Francia, Suiza, Italia, Austria, Dinamarca, Suecia, Bélgica, Países Bajos, Noruega y España en Europa.

Aunque España no se pueda contar totalmente entre los paí

ses industrializados, se estudiará por ser un mercado en continuo crecimiento en el consumo del café.

En los modelos construidos a base de cortes transversales en las series cronológicas se han incluido algunos países no industrializados como Grecia y Portugal con el objeto de hacer comparaciones entre los diferentes niveles de ingreso de los países consumidores.

Se ha estudiado también una regresión sobre el consumo mundial del café, descompuesta en dos modelos, en uno de los cuales no entran los países Anglosajones a fin de considerar el efecto depresivo que estos causan en el consumo del grano debido a sus hábitos diferentes respecto al consumo del té.

El trabajo fué ejecutado bajo la dirección del Señor Boris Maldant, Director de la Investigación en el Instituto de Desarrollo Económico y Social I.D.E.S., de la Universidad de París, para optar el título de III Ciclo en la opción de Econometría.

El trabajo fué examinado y discutido en sesiones semanales por los integrantes del grupo de Econometría de dicho Instituto bajo la dirección del Señor Maldant.

Los cálculos previos para la construcción de las variables fueron ejecutados con una calculadora convencional y la resolución de los modelos se llevó a cabo en un computador del tipo IBM 360-44.

El estudio de la estructura del consumo del grano ha sido llevado a cabo mediante modelos econométricos.

Es probable que los modelos obtenidos adolezcan de algunas fallas, ello se debe, algunas veces, a insuficiencias en los datos econométricos, es bien sabido que en econometría los modelos no se construyen en una forma definitiva a la manera de las Ciencias Naturales, pues dado al carácter histórico que conllevan deben ser revisados temporalmente con el objeto de su perfeccionamiento.

Un modelo econométrico de consumo nos permitirá conocer con bastante exactitud la estructura del consumo del grano en estos países, las tendencias, y los posibles mercados en vía de saturación o estancamiento, permitirá además adoptar políticas comerciales coherentes con respecto a la venta del grano, así como la apertura de nuevos mercados para contrarrestar los ya saturados o en vía de saturación y examinar la conveniencia de la industrialización del grano por parte de los países productores. De estos modelos se pueden derivar múltiples consecuencias con respecto a la comercialización del café.

ESPECIFICACIONES DEL MODELO

Hemos dicho en la introducción que nuestro objetivo es el estudio de la estructura del consumo del grano en los países industrializados llevando a cabo mediante modelos económicos. Estos modelos nos van a proporcionar dos elementos muy importantes en la estructura del consumo, a saber: el consumo autónomo y la elasticidad de ingreso.

El consumo autónomo dado por el término independiente de la función matemática escogida, nos dice cuál es el mínimo consumo que el país en exámen alcanza con su nivel más bajo de ingreso.

Elasticidad ingreso

La elasticidad ingreso representa las variaciones relativas de las cantidades consumidas correspondientes a las varia-

ciones relativas del ingreso; en el caso inverso, el consumo de un bien con relación al ingreso se llamará inelástico y finalmente la elasticidad será igual 1 si las variaciones de las cantidades y del ingreso son proporcionales.

El método utilizado para hallar la elasticidad ingreso que seguiremos es el de las series temporales utilizadas para ajustar una función matemática que nos proporcione los dos elementos (elasticidad de ingreso y consumo autónomo) buscados.

El uso de las series temporales tiene la ventaja de una mayor generalidad, pero el inconveniente de una menor precisión. Independientemente del método utilizado para hallarlo, el coeficiente de elasticidad del consumo con respecto al ingreso se expresa mediante la fórmula:

$$E_r = \frac{dC}{dR} \cdot \frac{R}{C}$$

Cálculo del Coeficiente de Elasticidad Ingreso a través del Ajuste por una Función Matemática

Las series temporales de cantidades consumidas e ingresos deben ser ajustadas con el objeto de conocer las relaciones que las unen. El ajuste se puede operar mediante diversos tipos de ecuaciones de las cuales las más corrientemente utilizadas son la función lineal y la función logarítmica, las cuales nos dan una elasticidad variable, la primera, y una elasticidad constante, la segunda.

ELASTICIDAD VARIABLE

El Coeficiente de Elasticidad Ingreso y la Función Lineal

La ecuación lineal de la forma:

$$Y = a + bX$$

se convierte en términos de cantidades consumidas e ingresos en:

$$C = a + bR$$

En esta ecuación el parámetro b corresponde a la relación dC/dR que pertenece a la fórmula del coeficiente de la elasticidad ingreso, b indica que según la unidad escogida aumenta (disminuye) la cantidad consumida cuando el ingreso aumenta (disminuye) en una unidad monetaria.

La fórmula completa del coeficiente de elasticidad del ingreso es:

$$E_r = \frac{dC}{dR} \cdot \frac{R}{C}$$

El cálculo del coeficiente de elasticidad del ingreso cuando se ha ajustado la función viene dado por la fórmula:

$$E_r = b \cdot \frac{R}{C}$$

En esta fórmula R y C son valores correspondientes observados o calculados.

A menudo se toman los valores medios de las dos series. Esta fórmula de ajuste lineal da una elasticidad variable de año en año con el cambio del ingreso. Al contrario la función logarítmica expresa una curva de elasticidad constante.

ELASTICIDAD CONSTANTE

Coefficiente de Elasticidad Ingreso y Función Logarítmica

Sea la ecuación de la forma :

$$Y = AX^b$$

o en términos de cantidades e ingresos :

$$C = AR^b$$

Hallamos el coeficiente de elasticidad de la anterior función log-lineal, calculándolo de la manera siguiente :

$$\begin{aligned} C &= AR^b \\ E_r &= \frac{dC}{dR} \cdot \frac{R}{C} \\ &= bAR^{b-1} \cdot \frac{R}{AR^b} \\ &= b \frac{AR^b}{AR^b} \\ &= b \end{aligned}$$

Tomando logaritmos en ambos miembros tenemos :

$$\log C = \log A + b \log R$$

Hemos hecho una transformación logarítmica de nuestra función original, que no era función lineal, pero la transformación nos permite obtener una expresión que es lineal en los logaritmos.

Tenemos la derivada del log de C de la función transformada, esto es :

$$\frac{d \log C}{d \log R} = b$$

Ahora vemos que en el presente caso la elasticidad es igual a $(d \log C)/(d \log R)$.

Por lo tanto de la función a elasticidad constante podemos escribir :

$$\frac{dC}{dR} \cdot \frac{R}{C} = \frac{d \log C}{d \log R}$$

Esto expresa el hecho de que a toda variación relativa corresponde una misma variación relativa de las cantidades del nivel de los ingresos, en el punto de la curva donde se efectúa esta variación.

La elasticidad constante es pues constante a todo lo largo de la curva. El coeficiente de elasticidad se identifica con el valor del parámetro. La función doblemente logarítmica ha sido una de las formas usadas con mejores resultados en los trabajos econométricos.

LA VARIABLE ALEATORIA

Tanto el modelo lineal general como el modelo log-log tal como han sido descritos anteriormente se presentan como modelos deterministas. Naturalmente a partir de un modelo de este tipo no podríamos hacer un examen de un fenómeno económico, el que por su naturaleza conlleva elementos aleatorios y errores de medida en las informaciones estadísticas recogidas para su cuantificación. Debemos por lo tanto recoger estos elementos en una variable, que denominaremos variable latente, aleatoria, o término de errores y sobre su posibilidad de distribución estadística deberemos sentar ciertas hipótesis. Por lo tanto, escribiremos nuevamente nuestro modelo de la siguiente manera :

Modelo Lineal General:

$$Y = a + bX + u$$

u, variable aleatoria.

Hipótesis acerca de la probabilidad de distribución estadística de u :

1. El modelo $Y = a + bX + u$, se halla correctamente especificado y las variables explicativas X_i no son aleatorias. No se omite en el modelo ninguna variable explicativa no despreciable. La función que representa el fenómeno estudiado es efectivamente lineal. Las aleatorias u_i según las transformaciones algebraicas que permiten convertirlas en un modelo lineal, son aditivas.
2. Los parámetros por estimar a, b, no están sometidos a priori a ninguna restricción algebraica.
3. Las aleatorias u_i siguen una ley de distribución de Laplace - Gauss con las siguientes propiedades :

a) La esperanza matemática de la variable latente es nula,

$$E(u) = 0$$

b) Las aleatorias no están autocorrelacionadas,

$$\text{cov}(u_i, u_j) = 0 \quad \forall i, j$$

c) Las aleatorias son honocedásticas,

$$v(u_i) = \sigma^2, \quad \forall i$$

MODELO LOG - LOG

Escribiremos nuevamente el modelo en la forma:

$$Y = b_0 R^{b_1} u$$

tomando logaritmos a ambos lados:

$$\log y = \log b_0 + b_1 \log R$$

en el cual $\log y = \log R = R$, $b_0 = \log b_0$, y , $b_1 = b_1$

Necesitamos un supuesto especial acerca del término de errores, asumamos que la perturbación en la escritura original del modelo es multiplicativa, pero necesitamos una perturbación aditiva en el modelo transformado,

$$\log y = \log b_0 + b_1 \log R + \log u$$

Necesitamos sentar las mismas hipótesis que para el modelo lineal $E(u) = 0$, $E(u^2) = \sigma^2$, luego si u es distribuido como $N(0, \sigma^2)$ entonces u en el presente caso debe ser log-normalmente distribuido con media $e^{\sigma^2/2}$ y varian-za $e^{\sigma^2} (e^{\sigma^2} - 1)$.

Una variable se llamará log-normalmente distribuida si (y solo si) sus logaritmos se distribuyen normalmente. Lo cual permite asumir la log-normalidad de la distribución de la perturbación donde u , es el denominador:

TEOREMA CENTRAL MULTIPLICATIVO DEL LIMITE

La distribución del producto de N variables aleatorias independientes tiene a log-normalidad cuando $N \rightarrow \infty$ bajo condiciones muy generales.

Podemos pensar que u representa el efecto neto de un gran número de factores multiplicativos independientes. Es razonable asumir por lo tanto que en verdad ellos se hallan log-normalmente distribuidos.

Es fácil deducir este Teorema Multiplicativo Central del límite del primitivo (aditivo) teorema Central del Límite.

Si $X = (X_1) \dots (X_n)$ entonces $Y = \log X = \log X_1 + \dots + \dots \log X_n$

$Y_1 + \dots - Y_n$, en el cual $Y_i = \log X_i$. Entonces cuando Y , como suma de variables aleatorias, tiende a la normalidad según el primitivo teorema, $X = \text{antilog } Y$ tiende a la normalidad (Goldberger, Econometric Theory, 1964).

Resumiendo utilizamos dos modelos, uno lineal a elasticidad

variable y otro log-log a elasticidad constante, este último tiene una larga historia de aplicaciones en los trabajos econométricos con resultados satisfactorios en los problemas que toman en cuenta distribuciones de los ingresos.

MÉTODOS DE RESOLUCION DEL MODELO

Los modelos fueron resueltos mediante el sistema de los Mínimos Cuadrados Ordinarios, puesto que es un método del cual la teoría y práctica econométricas han demostrado que produce los mejores estimadores lineales con mínima varian-za. Esta cualidad es importante para nuestro estudio, ya que la elasticidad consumo ingreso resulta directamente del coeficiente de la variable ingreso.

Para medir la precisión de los estimadores se utilizó el test "t", el cual nos permite ver la variación relativa al tamaño del coeficiente, y nos dice que nivel de fiabilidad tienen los coeficientes calculados como estimadores del coeficiente verdadero.

El otro indicador estadístico que se tomó fue R^2 o coeficiente de Determinación que nos dice que la proporción las variaciones del ingreso explica las variaciones del consumo. De acuerdo con este indicador los modelos en general presentaron un buen ajuste.

Finalmente se calculó el coeficiente Durbin-Watson (D-W) con el objeto de detectar la correlación serial que puede presentarse por haber trabajado con series cronológicas, según el valor de este coeficiente, la correlación serial no es un problema significativo en nuestros modelos.

RESULTADOS

Predicción

A través de los datos de Ingreso Nacional de cada país se podría calcular el consumo de café en kilogramos per capita; los modelos tienen poder de predicción en cuanto las variaciones no consideradas y que podrían afectar el consumo a través del ingreso, permanezcan aproximadamente constantes; o se desplacen en la misma proporción que lo hace el ingreso.

Algunas de estas variables serían:

- La distribución de los ingresos, en relación con las proporciones marginales en consumir, de cada grupo socio-económico, si el movimiento entre ingreso y proporciones no es compensatorio.
- Cambios en los gustos de la población y aumento del consumo de los sustitutos. La movilidad social y los cambios en la concentración de los ingresos pueden ser factores que desplacen los parámetros de la función afectando los niveles de consumo.
- Los factores institucionales, tales como tratados de

comercio, aduanas, etc., los cuales pueden afectar favorable o desfavorablemente los suministros de café a los países consumidores.

Las condiciones anteriores hacen que las bases deben revisarse periódicamente para lograr precisión en los estimados pero la metodología sigue siendo válida.

Elasticidades

Aunque las elasticidades fueron calculadas para el consumo total del café independientemente del país de origen, son una buena indicación para Colombia del estado del mercado y de la posibilidad de competencia.

Los países cuya elasticidad de ingreso es menor o igual a 1 posiblemente presentarán un consumo constante. El esfuerzo debe dirigirse hacia las calidades tratando de que los gustos se inclinen hacia los cafés colombianos. Para los países con elasticidad de ingreso mayor que 1 es de esperarse que aumenten las cantidades consumidas en el futuro por lo tanto se requiere un gran esfuerzo de promoción para el aumento del consumo en caso de un incremento del ingreso sea de café colombiano.

Presentaremos un cuadro clasificando los países de acuerdo a su elasticidad.

TEST DURBIN-WATSON (D-W) PARA AUTOCORRELACION SERIAL

* Significativo al nivel de 5%

** Significativo al nivel de 2,5%

*** Significativo al nivel de 1%

(AP) = Autocorrelacion Positiva

(AN) = Autocorrelación Negativa

(NA) = No existe autocorrelación

(NC) = Test no conclusivo

TEST "t" PARA LA SIGNIFICACION DE LOS PARAMETROS Y EL COEFICIENTE DE DETERMINACION R^2

* Significativo al nivel de 10%

** Significativo al nivel de 5%

*** Significativo al nivel de 1%

Consumo percapita	Término independiente	Ingreso percapita	Observaciones	Coefficiente de Correlación	Coefficiente de determinación	Durbin-Watson	Varianza Residual
	B_0^*	B_1^*	n	R	R^2	D.W.	V.R.
REINO UNIDO 1959 - 1968							
Y	-0.86 (.32) ((-2.68)) (*)	.0049 (.00082) ((5.92)) (***)	19	.82	.68 ((45.68)) (***)	1.36 (NA***)	.041
◦							
log Y	-4.84 (.87) ((-5.6)) (***)	1.87 (.34) ((5.50)) (***)	19	.80	.65 ((31.57)) (***)	1.06 (NC***)	.0087
◦							
CANADA 1950 - 1968							
Y	0.96 0.48 (2.00) (*)	0.0015 0.00031 (4.84) (***)	19	.78	0.61 ((26.6)) (***)	0.71 (AP)	0.086
◦							
CANADA 1950 - 1968							
log Y	-1.94 0.44 (-4.41) (***)	0.77 0.14 (5.50) (***)	19	0.80	0.65 ((31.6)) (***)	0.73 (AP)	0.0013
◦							

Consumo percapita	Término independiente	Ingreso percapita	Observaciones	Coefficiente de correlación	Coefficiente de determinación	Durbin-Watson	Varianza Residual
	B_0^*	B_1^*	n	R	R^2	D.W.	V.R.
ESTADOS UNIDOS 1950 - 1970							
Y	3.53	0.00057	21	0.22	0.050	2.26	1.02
	1.37	0.00057					
(((2.57))	((1.00))			((1.0))		
	(**)	()			()	(NA)	
				○			
log Y	0.046	0.18	21	0.14	0.019	2.32	0.0095
	1.02	0.30					
	((0.045))	((0.60))			((0.4))		
	()	()			()	(NA)	
				○			
ALEMANIA FEDERAL 1950 - 1970							
Y	0.84	0.00053	21	0.87	0.76	0.27	0.61
	0.37	0.000071					
	((2.27))	((7.46))			((60.2))		
	(**)	(***)			(***)	(AP)	
				○			
logY	-3.75	1.16	21	0.88	0.78	0.26	0.018
	0.51	0.14					
	((-7.35))	((8.285))			((67.3))		
	(***)	(***)			(***)	(AP)	
				○			

Consumo percapita	Término independiente	Ingreso percapita	Observaciones	Coefficiente de correlación	Coefficiente de determinación	Durbin-Watson	Varianza Residual
	B_0^*	B_1^*	n	R	R^2	D.W.	V.R.
SUECIA 1950 - 1968							
Y	-2.90 (.84) ((3.45)) (***)	.0016 (.00011) ((14.54)) (***)	19	.96	.93 (212.57) (***)	1.33 (NA***)	.57
SUECIA 1950 - 1968							
log Y	-4.39 (.36) ((-12.19)) (***)	1.38 (.093) ((14.83)) (***)	19	.96	.93 (212.57) (***)	1.001 (NC***)	.0013
NORUEGA 1950 - 1970							
Y	1.81 1.11 ((1.63)) ()	0.00083 0.00014 ((5.93)) (***)	21	0.81	0.65 (35.3) (***)	0.90 (AP***)	1.48
log Y	-2.55 0.61 ((4.18)) (***)	0.89 0.15 ((5.93)) (***)	21	0.79	0.62 (30.9) (***)	0.94 (AP***)	0.0052

Consumo percapita	Término independiente	Ingreso percapita	Observaciones	Coefficiente de correlación	Coefficiente de determinación	Durbin-Watson	Varianza Residual
	B* ₀	B* ₁	n	R	R ²	D.W.	V.R.
ITALIA 1950 - 1968 ; 1948							
Y	.46 (.14) ((3.28)) (***)	.000045 (.0000040) ((11.25)) (***)	20	.93 (***)	.87 ((120.46))	1.89 (NA)	.042
log Y	-3.44 (.28) ((-12.3)) (***)	.82 (.63) ((13.0)) (***)	20	.95 (***)	.90 ((162.0))	2.04 (NA)	.0016
DINAMARCA 1959 - 1970 ; 1948							
Y	.96 (1.07) ((.89)) ()	.0010 (.00014) ((7.14)) (***)	21	.86 (***)	.74 ((54.07))	.45 (AP***)	2.04
DINAMARCA 1950 - 1970 ; 1948							
log Y	-3.36 (.60) ((-5.60)) (***)	1.10 (.15) ((7.33)) (***)	21	.85 (***)	.72 ((48.85))	.45 (AP***)	.0076

Consumo percapita	Término independiente	Ingreso percapita	Observaciones	Coefficiente de correlación	Coefficiente de determinación	Durbin-Watson	Varianza Residual
	B_0^*	B_1^*	n	R	R^2	D.W.	V.R.
FINLANDIA 1950 - 1970							
Y	-.75 (.63) ((-1.19)) ()	.0030 (.002) ((15)) (***)	21	.96	.92 ((.207)) (***)	1.97 (NA)	.71
				○			
log Y	- 3.001 (.29) ((-10.35)) (***)	1.12 (.086) ((13.02) (***)	21	.95	.89 ((145.64)) (***)	1.58 (NA)	.2026
SUIZA 1950 - 1969							
Y	-1.02 (.82) ((-1.24)) ()	.0010 (.00013) ((7.69)) (***)	20	.88	.78 ((60.27)) (***)	1.19 (NA***)	.56
				○			
log Y	-3.52 (.53) ((-6.64)) (***)	1.12 (.14) ((8)) (***)	20	.88	.78 ((60.27)) (***)	1.15 (NA***)	.0033
				○			

Consumo percapita	Término independiente B_0^*	Ingreso percapita B_1^*	Observaciones n	Coefficiente de correlación R	Coefficiente de determinación R^2	Durbin-Watson D.W.	Varianza Residual V.R.
HOLANDA 1950 - 1970							
Y	-2.55 0.43 ((-593)) (***)	0.0024 0.00014 ((17.14)) (***)	21	0.96	0.93 ((239.14)) (***)	1.20 (NA***)	0.34
_____ ° _____							
HOLANDA 1950 - 1970							
log Y	-.153 0.47 ((-3.25)) (***)	1.73 0.13 ((13.30)) (***)	21	0.95	0.89 ((145.63)) (***)	1.04 (NC***)	0.0055
_____ ° _____							
ESPAÑA 1950 - 1970							
Y	- 1.44 0.15 ((-9.60)) (***)	0.00013 0.0000078 ((16.16)) (***)	21	0.96	0.93 ((432.00)) (***)	0.92 (AP)	0.040
_____ ° _____							
log Y	- 11.82 (.99) ((-11.93)) (***)	2.73 (.23) ((11.86)) (***)	21	.93	.87 ((127.2)) (***)	.92 (AP)	.020
_____ ° _____							

Consumo percapita	Término independiente	Ingreso percapita	Observaciones	Coefficiente de correlación	Coefficiente de determinación	Durbin-Watson	Varianza Residual
	B_0^*	B_1^*	n	R	R^2	D.W.	V.R.
AUSTRIA 1950 - 1970							
Y	-0.066	0.00013	21	0.95	0.91	0.46	0.058
	0.17	0.0000097					
	((-3.88))	((13.40))			((192.1))		
	(***)	(***)			(***)	(AP)	
				_____ ° _____			
log Y	-6.12	1.49	21	0.94	0.89	0.47	0.0062
	0.49	0.12					
	((-12.481))	((12.41))			((107.6))		
	(***)	(***)			(***)	(AP)	
				_____ ° _____			
BELGICA 1950 - 1970							
Y	4.33	0.000029	21	0.62	0.38	1.82	0.27
	0.47	0.0000085					
	((9.21))	((3.41))			((11.6))		
	(***)	(***)			(***)	(NA)	
				_____ ° _____			
BELGICA 1950 - 1970							
log Y	0.65	0.0000021	21	0.60	0.30	1.77	0.0015
	0.0361	0.00000065					
	((18.05))	((3.23))			((10.7))		
	(***)	(***)			(***)	(NA)	
				_____ ° _____			

Consumo percapita	Término independiente	Ingreso percapita	Tiempo	Y_{t-1}	C_{t-1}	Observaciones	Coefficiente de correlación	Coefficiente de determinación	Durbin-Watson	Varianza Residual
	B_0^*	B_1^*	B_2^*	B_3^*	B_4^*	n	R	R^2	D.W.	V.R.
FRANCIA 1950 - 1970										
Y	5.421.35 (597.60) ((9.07)) ()	-8.03 (25.91) ((.31)) ()				21	-.071	.0050 ((.095)) ()	.082 (AP***)	5.774102.1
log Y	3.70 (.087) ((42.52)) (***)	-.019 (.11) ((.17)) ()				21	.041	.0017 ((.028)) ()	.054 (AP)	.035
log Y	.025 (.026) ((.96)) ()	1.62 (.0070) ((231.43)) (***)	.0003 (.000) (***)			21	.93	.86 ((104.42)) (***)	.28 (AP)	.014
FRANCIA 1950 - 1970										
log Y	-.00063 (.066) ((-.0095)) ()			.17 (.018) ((9.44)) (**)		21	.91	.83 ((87.88)) (***)	1.70 (NA)	.00031
log Y	-.088 (.077) ((-1.14)) ()	.18 (.028) ((6.43)) (***)			0.685 (.066) ((1.29)) ()	21	.94	.88 ((124.66)) (***)	1.85 (NA)	.00022

PAISES CLASIFICADOS SEGUN EL VALOR DEL COEFICIENTE ELASTICIDAD INGRESO

No.	P A I S	ELASTICIDAD	INGRESO
		Modelo LOG-LOG	
1	España	2.73	
2	Reino Unido	1.82	
3	Holanda	1.73	
4	Francia	1.62	
5	Austria	1.49	
6	Suecia	1.38	
7	Alemania Federal	1.16	
8	Finlandia	1.12	
9	Suiza	1.12	
10	Dinamarca	1.10	
11	Noruega	0.89	
12	Italia	0.82	
13	Canada	0.77	
14	Estados Unidos	0.18	
15	Bélgica	0.0000021	

BIBLIOGRAFIA

1. WOLD and JUREEN, Deman Analysis, 1953, Wiley.
2. KARL A. FOX, Intermediate Economic Statistics, 9168 Wiley.
3. RENE ROY, Econométrie, 1970, Themis, Paris.
4. CRAMER, Empirical Econometrics, 1969, North Holland.
5. GOLDBERGER A.S., Econometrics, 1964, Wiley.
6. MORDECAI E., and FOX K.A., Methods of Correlation and Regression Analysis, 1959, Wiley.
7. PETER W. ZEHNA Probability Distributions and Statistics, 1970, Allyn and Bacon.
8. RAO C.R., Linear Statistical Interference and its Applications, 1965, Wiley.
9. TINBERGEN J., L'Econométrie, 1954, Armand Colin.
10. ROTTIER G., Méthodes Econométriques, 1970, Université de Paris, Policope.
11. KLEIN L.R., A Textbook of Econometrics, 1953, Row Peterson.
12. BROWNLEE K.A., Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering, 1965, Wiley.

TAPIAS L.F. Etude Econométrique de la Fonction Consommation du Café dans quelques pays industrialisés. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Le but de ce travail est celui d'étudier l'éstructure de la consommation du café dans les pays industrialisés en fonction des revenus déterminée par une curve d'Engel pour chaque pays.

Parmi les pays industrialisés nous avons choisi les suivants: Etats Unis et Canada en Amérique du Nord; l'Allemagne Fédérale, le Royaume Uni, la France, la Suisse, l'Italie, l'Autriche, le Danemark, la Suède, la Finlandie, la Belgique, les Pays Bas, Norvège et l'Espagne en Europe.

Malgré que l'Espagne ne peut se compter tout à fait parmi les pays industrialisés, nous avons étudié ce marché car il est dans une croissance continue par rapport à la consommation de café.

Dans les modèles construits sur des coupes transversales dans les séries chronologiques, nous avons inclus quelques pays non industrialisés comme la Grèce et le Portugal avec le but de faire quelques comparaisons entre les différents niveaux des revenus des pays consommateurs.

Nous avons aussi étudié une régression de la consommation mondiale du café, décomposé en deux modèles. Dans l'un de ces modèles nous avons pas considéré les pays Anglo-saxons pour pouvoir remarquer l'effet dépressif qu'elle joue dans ces pays due à la consommation du thé.

Pour faire l'étude de la consommation du café nous avons fait une série des modèles économétriques.

Un modèle économétrique de consommation nous permet de connaître avec assez de précision l'éstructure de la consommation du café, les tendances et les marchés possibles qui sont en voie de saturation. Ces modèles économétriques permettent en outre d'adopter des politiques commerciales cohérentes en rapport avec la vente du café. Ils permettent aussi d'étudier les nouveaux marchés pour balancer les marchés déjà saturés ou en voie de saturation ou d'examiner l'intérêt de l'industrialisation du café par les pays producteurs. De ces modèles nous pouvons obtenir des conclusions sur la commercialisation du café.

TAPIAS L.F., Estudio Econométrico de la Función consumo para el Café en algunos países industrializados. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

El propósito del presente trabajo es el de estudiar la estructura del Consumo del Café en los países industrializados, en función del ingreso determinando una curva de Engel para cada país. (Ernst Engel, estadístico alemán, 1821-1896).

Entre dichos países se han seleccionado los siguientes: Estados Unidos y Canada en Norteamérica; Alemania Federa-

l, Reino Unido, Francia, Suiza, Italia, Austria, Dinamarca, Suecia, Finlandia, Bélgica, Países Bajos, Noruega y España, en Europa.

Aunque España no se pueda contar totalmente entre los países industrializados, se estudiará por ser un mercado en continuo crecimiento en el consumo del café.

En los modelos construidos a base de cortes transversales en las series cronológicas se han incluido algunos países no industrializados como Grecia y Portugal con el objeto de hacer comparaciones entre los diferentes niveles de ingreso de los países consumidores.

Se ha estimado también una regresión sobre el consumo mundial del café, descompuesta en dos modelos, en uno de los cuales no entran los países anglosajones, a fin de considerar el efecto depresivo que estos causan en el consumo del grano debido a sus hábitos diferentes respecto al consumo del té.

El estudio de la estructura del consumo del grano ha sido llevado a cabo mediante modelos econométricos.

Un modelo econométrico de consumo nos permitirá conocer con bastante exactitud la estructura del consumo del grano en estos países, las tendencias y los posibles mercados en vía de saturación o estancamiento, permitirá además adoptar políticas comerciales coherentes con respecto a la venta del grano, así como la apertura de nuevos mercados para contrarrestar los ya saturados o en vía de saturación, o examinar la conveniencia de la industrialización del grano por parte de los países productores. De estos modelos se pueden derivar múltiples consecuencias con respecto a la comercialización del café.

TAPIAS L.F., Econometrical Study of the coffee consumption function in some industrialized countries. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

The purpose of the present paper is the study of the coffee consumption in the industrialized countries, in function of the income defining an Engel's curve for each country.

Among the mentioned countries, there have been chosen: U.S.A. and Canada in North America; West Germany, United Kingdom, France, Switzerland, Italy, Austria, Denmark, Sweden, Finland, Belgium, Netherlands, Norway and Spain in Europe.

Although Spain can not be taken as an industrialized country, it will be studied for being a continuously growing market in coffee consumption.

In the models formed on basis of transversal cuts in the chronological series, there have been included non-industrialized countries such as Greece and Portugal, in order to make comparisons between the different income levels of the consumer countries.

A regression of the world coffee consumption has been estimated, divided in two models, in one of them the Anglo Saxon countries have not been included, in order to consider the depressive effect the countries cause to the coffee consumption due to their different habits in relation with the tea consumption.

The study of the coffee consumption has been developed with econometrical models.

An econometrical model will allow us the exact knowledge of the coffee consumption in these countries, the tendencies and the possible markets which are in process of saturation, it will also allow us to either study the new markets, in order to balance the already saturated ones or in saturation process or to study the interest of the coffee industrialization by the producing countries. From these models we can obtain results of the coffee commercialization.

TAPIAS L.F. Oekonometrische Erforschung der Verbrauchsfunktion des Kaffees in einigen Industrieländern. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Erforschung der Struktur des Kaffeeverbrauchs in den industrialisierten Ländern, in Abhängigkeit von Einkommen, dargestellt für jedes Land durch eine Engelsche Kurve.

Wir haben folgende Länder betrachtet: Vereinigte Staaten und Canada in Nordamerika; Bundesrepublik Deutschland,

England, Frankreich, Schweiz, Italien, Oesterreich, Dänemark, Schweden, Finnland, Belgien, Niederlande, Norwegen, und Spanien in Europa.

Man kann Spanien nicht unter die industrialisierten Ländern zählen, aber es ist ein im Zunehmen begriffener Markt im Kaffeeverbrauch.

Die Modelle sind zusammengestellt worden, auf Grund von Querschnitten in den chronologischen Serien. In den genannten Modellen sind einige nicht-industrialisierte Länder eingeschlossen, wie Griechenland und Portugal, um Vergleiche zwischen den verschiedenen Einkommenshöhen der Konsumländer vorzunehmen.

Man hat auch eine Regression des Weltkaffeeverbrauchs berücksichtigt, dafür haben wir zwei Modelle hergestellt. In einem der Beiden, kommen die angelsächsischen Länder nicht vor, da diese einen hemmenden Effekt im Konsum des Kaffees wegen des Teeverbrauchs zeigen.

Die Untersuchung der Struktur des Kaffeeverbrauchs hat man mit ökonomischen Modellen vorgenommen. Ein ökonomisches Modell des Kaffeeverbrauchs gibt uns die Möglichkeit mit Genauigkeit die Struktur des Kaffeekonsums in diesen Ländern zu kennen, wie auch die Tendenzen und die möglichen Märkte die Sättigung zeigen. Ausserdem gibt es uns die Möglichkeit die richtige Handelspolitik im Bezug auf den Kaffeeverkauf anzuwenden und neue Märkte zu eröffnen und den Kaffee in den Produktionsländern zu industrialisieren.

INFLUENCE EVENTUELLE DE DIVERSES FUMURES SUR LES TENEURS EN ACIDES CHLOROGENIQUES ET EN CAFEINE DE GRAINS DE CAFEIERS CULTIVES

F. Chassevent (*)

S. Gerwig (*)

M. Bouharmont (**)



Françoise Chassevent

INTRODUCTION

Au cours d'études bibliographiques sur les composés phénoliques, et plus particulièrement les acides chlorogéniques du café, notre attention fut attirée par un article de MONDY, MOBLEY et GEDDEDAHL (1) relatif à l'influence de la fertilisation potassique sur l'activité enzymatique, la teneur en composés phénoliques et la décoloration des pommes de terre. Ces auteurs constataient une diminution de la teneur en constituants phénoliques pour les plantes ayant reçu le plus d'apport en engrais potassique. Ainsi ce travail nous a conduit à é

(*) Institut Français du Café et du Cacao, Nogent sur Marne, France

(**) Institut Français du Café et du Cacao, Cameroun

tudier si le même phénomène ne se produisait pas pour le café et si d'autres ions que le potassium pouvaient avoir une influence quelconque.

PARTIE EXPERIMENTALE

a) ENGRAIS

Les essais ont été réalisés au Cameroun dans la région d'Abong-Mbang et plus précisément dans la plantation CFSO, d'Ambaka, champ D4. Le matériel végétal était constitué d'un mélange local de caféiers Canephora plantés en 1960.

L'essai factoriel en blocs randomisés comportait deux répétitions pour les apports suivants :

N - NP - NK - NCa - NMg - NPK - NPCa - NPMg
NKCca - NKMg - NCaMg - NPKCa - NPKMg - NPC
aMg - NKCcaMg - NPKCaMg.

Les apports ont été effectués selon le protocole suivant
 N : 1000 g de sulfate d'ammonium par caféier, par an, en quatre épandages, mars, avril, septembre, octobre.
 P : 250 g de phosphate bicalcique par caféier, par an, en mars.
 K : 330 g de carbonate de calcium, par caféier, par an, en deux épandages, mars et septembre.
 Mg : 300 g de kiésérite (sulfate de magnesium monohydraté) par caféier, par an, en deux épandages, mars et septembre.

La superficie totale des essais couvrait 1 ha 38.

Des prélèvements d'échantillons foliaires pour analyse ont été effectués en avril et décembre.

b) DETERMINATION DES "ACIDES CHLOROGENIQUES TOTAUX"

Les échantillons obtenus ont été homogénéisés puis broyés à l'aide d'un broyeur "Siebtechnik" afin d'obtenir des poudres passant au travers d'un tamis à ouverture de maille 0,5 mm. Les déterminations d'humidité ont été effectuées sur les poudres par séchage à l'étuve 6 h à 103°C.

Les acides chlorogéniques totaux ont été dosés par la méthode de LEHMANN (2) que nous rappelons rapidement:

1 g d'échantillon pulvérisé est extrait par le méthanol à 70% en poids, en fiole jaugée de 100 ml, pendant 24 h, à température ambiante et à l'abri de la lumière. Périodiquement on procède à une agitation. Après extraction et dilution de l'extrait (3ml dans 100 ml) une fraction aliquote généralement 2 ml est déposée sur une microcolonne de poudre de polyamide (WOELM) lavée préalablement à l'eau distillée puis au méthanol à 70%. Après rinçage de la colonne au méthanol à 70%, les acides chlorogéniques retenus sur la colonne de polyamide par des ponts hydrogène sont élués par du méthanol

à 70% basique. L'éluat est ensuite recueilli dans une fiole de 10 ml contenant 0,5 ml d'acide acétique à 50% pour éviter une dégradation des acides chlorogéniques. Des solutions standards d'acide coffeoyl-3-quinique et du méthanol à 70% subissant le même traitement afin de servir de témoins et de blanc. Finalement les solutions obtenues sont mesurées au spectrophotomètre à 325nm, maximum d'absorption des acides chlorogéniques, 265 et 385 nm pour une correction de ligne de base. Les résultats sont exprimés par rapport à l'acide coffeoyl-3-quinique et rapportés à la matière sèche.

c) DETERMINATION DE LA CAFEINE

La caféine a également été dosée pour tenir compte de la relation pouvant exister entre elle et les acides chlorogéniques (chlorogénate de caféine) et voir si une éventuelle variation des teneurs en acides chlorogéniques due à des apports d'engrais divers s'accompagnerait d'une variation parallèle des teneurs en caféine.

Les teneurs en caféine ont été obtenues par la méthode de KUM-TATT (3) modifiée I.F.C.C., sur les échantillons préparés et broyés comme précédemment. Après attaque par l'ammoniaque concentrée pendant 1h, 1 g d'échantillon est extrait 1 h à ébullition sous reflux par du chloroforme. Après filtration sur laine de verre, l'extrait est amené à 200 ml, puis dilué (5ml dans 50ml) et finalement mesuré au spectrophotomètre à 277 nm, maximum d'absorption de la caféine, 257 et 297 nm pour la correction de ligne de base par rapport à une solution standard de caféine. Les résultats sont rapportés à la matière sèche.

RESULTATS

a) DETERMINATION DES ACIDES CHLOROGENIQUES TOTAUX

Les résultats obtenus pour la teneur en acides chlorogéniques totaux sont présentés dans le tableau suivant :

Teneur en Acides Chlorogéniques Totaux (en % de M.S.)

Engrais Essais	N	NCa	NMg	NP	NCa Mg	NCa P	NMg P	NCa Mg P	NK	NK Ca	NK Mg	NK P	NK CaMg	NK Ca P	NK Mg P	NK CaMg P
1	10.5	11.8	12.3	11.8	11.6	11.4	12.4	12.5	10.5	12.0	11.5	11.5	11.8	11.9	12.9	12.4
2	11.4	12.8	11.9	13.5	12.6	11.5	13.2	11.8	13.0	12.5	12.2	12.6	12.3	12.7	11.5	12.5
Moyenne	10.9	12.3	12.1	12.6	12.1	11.4	12.8	12.1	11.7	12.2	11.8	12.0	12.0	12.3	12.2	12.4

On constate qu'il ne semble pas y avoir d'influence de l'apport d'engrais, et en particulier de l'ion K, sur la teneur en acides chlorogéniques totaux des échantillons étudiés. Dans le cas de la pomme de terre MONDY et al. (1) constataient une diminution de cette teneur sous l'influence d'un apport potassique, nous observerions plutôt une tendance inverse encore que le nombre de répétitions ne nous permette pas de conclure à une différence entre l'échantillon n'ayant reçu que de l'azote

dont la teneur moyenne est de 10,9% et les échantillons traités par K, P, Ca, et Mg, dont la teneur est de l'ordre de 12%.

b) DETERMINATION DE LA CAFEINE

Les résultats des déterminations de la teneur en caféine sont présentés dans le tableau suivant :

Teneur en Cafeine (en % de M.S.)

Engrais Essais	N	NCa	NMg	NP	NCa Mg	NCa P	NMg P	NCa MgP	NK	NK Ca	NK Mg	NK P	NK CaMg	NK CaP	NK MgP	NK CaMg P
1	2.3	2.5	2.5	2.4	2.5	2.4	2.4	2.5	2.4	2.5	2.3	2.4	2.3	2.5	2.4	2.3
2	2.4	2.4	2.4	2.6	2.5	2.4	2.4	2.4	2.4	2.5	2.4	2.4	2.5	2.4	2.3	2.6
Moyenne	2.3	2.4	2.4	2.5	2.5	2.4	2.4	2.4	2.4	2.5	2.3	2.4	2.4	2.4	2.3	2.4

Si la relation entre les acides chlorogéniques et la caféine existe bien on peut s'étonner, compte-tenu des résultats du tableau 1, de constater que les résultats des teneurs en caféine présentent une grande homogénéité ; en effet les teneurs trouvées oscillent entre 2,3, et 2,6%.

CONCLUSIONS

Nous avons également envisagé de procéder à des mesures de couleur sur les poudres des échantillons étudiés NORTHMORE (4) ayant observé l'importance de l'ion Magnésium en rapport avec les acides chlorogéniques pour la couleur des cafés Arabica du Kenya, mais n'ayant constaté aucune différence à l'œil entre les divers échantillons, nous y avons renoncé.

Finalement, les résultats obtenus pour les teneurs en "acides chlorogéniques totaux" et en caféine des grains de caféiers traités, ne permettent pas de conclure à une action quelconque de ces apports d'engrais sur les dites teneurs.

BIBLIOGRAPHIE

1. MONDY N.I., MOBLEY E.O., GEDDEDAHL S., J. Food Sci., 32, 4, 378 (1967).
2. LEHMANN G., HAHN H.G., MARTINOD P., Deutsch. Lebensmittel Rdsch. 63, 5, 144 (1967).
3. KUM-TATT L., Analyst, 86, 825 (1961).

4. NORTHMORE J.M., 3ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Trieste 2-9 juin 1967, 405.

CHASSEVENT F., GERWIG S., BOUHARMONT M., Influence éventuelle de diverses fumures sur les teneurs en acides chlorogéniques et en caféine de grains de caféiers cultivés. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

L'effet éventuel d'un apport des éléments potassium, calcium, magnésium en présence de fumure azotée sur les teneurs en "acides chlorogéniques totaux" et en caféine de grains de caféiers Robusta a été étudié. Les apports suivants ont été effectués avec deux répétitions :

N - NP - NK - NCa - NPK - NPCa - NPMg - NKCa - NKMg - NCaMg - NPKCa - NPKMg - NPKCaMg

Les résultats obtenus pour les teneurs en "acides chlorogéniques totaux" et en caféine des grains de caféiers traités ne permettent pas de conclure à une action quelconque de ces apports d'engrais sur les dites teneurs. Par ailleurs il n'a pas été constaté de différences de couleur entre les échantillons issus par divers traitements

CHASSEVENT F., GERWIG S., BOUHARMONT M., Influencia eventual de diversos abonos sobre el contenido en ácido clorogénico y en cafeína de granos de café

fetos cultivados. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

El efecto eventual de una adición de los elementos potasio, calcio, magnesio en presencia de abonos nitrogenados sobre el contenido de "ácidos clorogénicos totales" y en cafeína de granos de cafetos robusta fué estudiado. Las siguientes adiciones fueron efectuadas en dos repeticiones :

N - NP - NK - NCa - NPK - NPCa - NPMg - NKCa - NKMg - NCaMg - NPKCa - NPKMg - NPKCaMg.

Los resultados obtenidos para el contenido de "ácidos clorogénicos totales" y de cafeína en granos de cafetos tratados, no muestran ninguna influencia de los mencionados abonos para dicho contenido. Por otra parte no se observó ninguna diferencia del color en las muestras estudiadas.

CHASSEVENT F., GERWIG S., BOUHARMONT M.,
Eventual influence of different manures on chlorogenic acids and caffeine concentrations in coffee beans. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

The eventual effect of different elements: K, Ca, Mg, containing nitrogen manure on total chlorogenic acids and caffeine concentrations in robusta coffee beans is

studied. The elements applied were N and the combinations NP, NK, NCa, NPK, NPCa, NPMg, NKCa, NKMg, NCaMg, NPKCa, NPKMg, NPKCaMg, NKCaMg two repetitions.

The results of chlorogenic acids and caffeine concentrations on coffee beans present no difference between samples. (identical conclusion for colour).

CHASSEVENT F., GERWIG S., BOUHARMONT M.,
Möglicher Einfluss verschiedener Düngungsmittel über die Chlorogensäure- und Coffeingehalte in Bohnen von kultivierten Kaffeebäumen. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Die mögliche Wirkung des Zusatz von Kalium, Calcium Magnesium, Phosphor in Anwesenheit eines stickstoffhaltigen Dünger über die Gesamtchlorogensäuren- und Coffeingehalte von Rohkaffeebohnen, (*C. robusta*), werden untersucht. Die folgenden Düngungsmittel werden zuge setzt :

N - NP - NK - NCa - NPK - NPCa - NPMg - NKCa - NKMg - NCaMg - NPKCa - NPKMg - NPKCaMg.

Die für die Gesamtchlorogensäuren und das Coffein erhaltenen Ergebnisse zeigen keinen Einfluss der obengenannten Dünger auf diese Gehalte. Andererseits wird kein Unterschied in der Farbe der behandelten Proben beobachtet.

DER HEUTIGE STAND DER KAFFEECHEMIE

H. Streuli
Organisch-Chemisches Institut der
Universität Zürich, Schweiz



Hans H. Streuli

I. BEREICH UND ZIELE DER KAFFEECHEMIE

Die topographische Karte des Gebietes, das wir betreten wollen, zeigt etwa folgendes Bild.

Wie die meisten anderen Lebensmittelrohstoffe, so wird auch der Kaffee nicht so verzehrt, wie ihn die Natur uns liefert, sondern erst nach einer Reihe von Verarbeitungsprozessen. Die Kaffeekirsche wird durch Aufbereitung und Sortieren zum Welthandelsprodukt Rohkaffee. Rösten, Mahlen, Extrahieren in der Küche oder in industriellen Anlagen führen schliesslich zum genussfertigen Getränk. Kaffeegenuss kann bei kranken und empfindlichen Leuten unerwünschte Wirkungen zeitigen.

Daher versucht man, den Kaffee auf Umwegen bekömmlicher zu machen. Das wichtigste dieser Verfahren ist das Entcoffeinieren. Auch das Dämpfen von Rokaffee nach LENDRICH oder das Spülen von Röstkaffee mit Kohlendioxid nach BACH seien genannt. Diese Umwege sind ähnlich gegliedert wie die Hauptstrasse: Röstprozess, Extraktion in Küche oder Fabrik, am Ende das fertige Getränk; eingebettet sind eben bestimmte zusätzliche Behandlungen. Ausschusskaffee, der für den menschlichen Genuss ungeeignet ist, kann durch Verarbeitung auf Öl und Düngemittel der technischen Verwendung zugeführt werden.

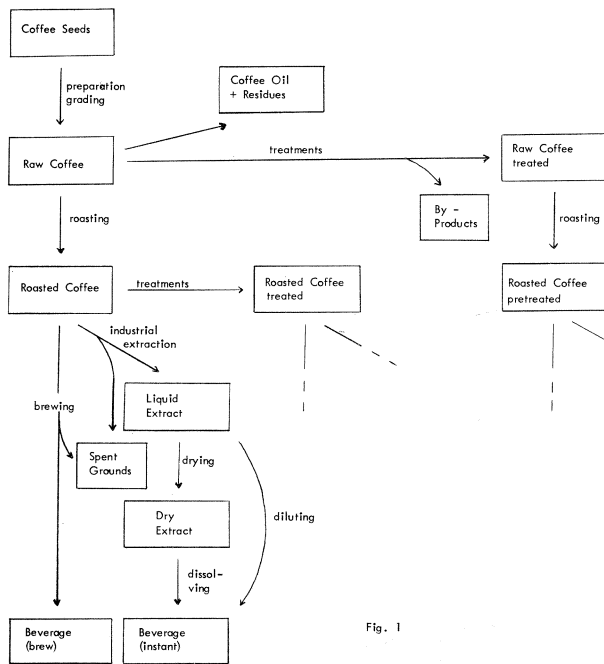


Fig. 1

Im Bild nicht dargestellt sind die spontanen zeitlichen Veränderungen aller der genannten Objekte während der Lagerung - wir hätten dafür eine dritte Dimension benötigt - doch sollen auch diese Veränderungen mitberücksichtigt werden.

Dieses in Figur 1 aufgezeichnete Gebiet ist das Arbeitsgebiet der Kaffeechemie. Ihre Aufgaben sind in Tabelle 1 umrissen.

OBJECTIVES OF COFFEE CHEMISTRY

INVESTIGATION AND DESCRIPTION

- CHEMICAL COMPOSITION OF COFFEE PRODUCTS
- CHEMICAL CHANGES (CHANGES IN CHEMICAL COMPOSITION) DURING STORAGE AND PROCESSING
- INFLUENCE OF INTRINSIC AND EXTRINSIC CONDITIONS ON THESE CHANGES
- RELATIONS BETWEEN CHEMICAL COMPOSITION AND
 - NON-CHEMICAL (e.g. ORGANOLEPTIC, PHARMACOLOGICAL, PHYSICAL, TECHNICAL) PROPERTIES OF COFFEE
 - QUALITIES (e.g. ACCEPTABILITY, AUTHENTICITY)

STATE

CHANGES

EFFECTS

RELATIONS

EXPLANATION

- CHEMICAL CHANGES OF COFFEE IN TERMS OF DEFINITE CHEMICAL REACTIONS UNDER DEFINITE INTRINSIC AND EXTRINSIC CONDITIONS
- NON-CHEMICAL PROPERTIES OF COFFEE ASSOCIATED WITH ITS CHEMICAL COMPOSITION, I.E. WITH THE TYPE, AMOUNT AND PROPERTIES OF SINGLE OR SEVERAL CONSTITUENTS AND ITS INTERACTIONS.

KNOWLEDGE

- TO EVALUATE COFFEE BY ITS COMPOSITION
- TO SELECT SUITABLE COFFEE LOTS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE BY ITS COMPOSITION
- TO INFLUENCE THE CHEMICAL COMPOSITION BY SELECTING PROPER PROCESSING CONDITIONS

EVALUATION

SELECTION

DETERMINATION

TABLE 1

Von all den in Figur 1 genannten Rohstoffe, Zwischen- und Endprodukten interessiert uns die chemische Zusammensetzung. Durch sie suchen wir andere Eigenschaften dieser Materialien zu verstehen. Aus ihren Unterschieden auf verschiedenen Stufen der Verarbeitungsprozesse schließen wir auf stoffliche Veränderungen: auf die Ursachen, die sie auslösen, und auf die Bedingungen, die sie beeinflussen. Das wissenschaftliche Ziel ist die vollständige Beschreibung von Zuständen, Beziehungen, Wirkungen und Veränderungen und die Erklärung der Veränderungen als kausale Folge innerer und äußerer Bedingungen. Das praktische Ziel ist das Steuern von Qualität.

II. STAND DES WISSENS

A. KAFFEESAMEN

Bei anderen Lebensmitteln beginnt die Untersuchung im allgemeinen beim Rohstoff: bei der Milch von der Kuh, beim Gemüse frisch vom Acker, bei der Frucht frisch vom Baum. Nicht so beim Kaffee. Die chemische Zusammensetzung des Rohmaterials: des frischen Kaffeesamens, wurde meines Wissens kaum je untersucht. Die Untersuchung des Kaffees als Lebensmittel begann fast ausnahmslos bei der Handelsware, beim Rohkaffee. Wir wissen zwar, dass die Art der Aufbereitung die Geschmacksqualität des fertigen Getränks wesentlich beeinflussen kann, doch sind bis heute keine prinzipiellen chemischen Unterschiede zwischen trocken und nass aufbereiteten Früchten nachgewiesen worden (vgl. 4). Wollen wir die Einflüsse der Aufbereitung nicht nur empirisch feststellen sondern auch ihre Wirkungsweise verstehen, so bleibt uns kaum erspart, auch dem Chemismus dieser Einflüsse nachzugehen.

B. ROHKAFFEE

Beim Rohkaffee war der Nachweis arttypischer chemischer Unterschiede der verschiedenen Kaffeearten, insbesondere von C. Arabica und C. Canephora var. Robusta wohl eines der wichtigsten Ereignisse des vergangenen Jahrzehnts, vgl. Tabelle 2.

DIFFERENCES IN THE AVERAGE CHEMICAL COMPOSITION OF COFFEE SPECIES

COM- PONENTS	SPECIES		
	ARABICA	ROBUSTA	LIBERICA
FAT	% d.b. 16	% d.b. 10	% d.b. 11,5
CHLOROGENIC ACIDS	6,5	8	
CAFFEINE	1,2	1,9	1,35
TRIGONELLINE	1,0	0,65	0,25

% d.b. : % on dry basis

TABLE 2

Diese Unterschiede erstrecken sich vorläufig auf Fett, Chlorigensäure, Coffein und Trigonellin als Inhaltstoffe. Scopoletin scheint bei Robusta etwas höher zu liegen (0,7 ppm bei Arabica gegen 0,3 ppm bei Robusta) (21), doch ist hier die Zahl der untersuchten Proben gering. Da sich die Aromen gerösteter Robustas und gerösteter Arabicas sinnenfällig und chemisch (11) wesentlich unterscheiden, so wären atypische Unterschiede insbesondere auch zu erwarten in den Mutter-substanzen, woraus nach dem Rösten das Kaffeearoma entsteht. Wichtige Aromabildner sind vermutlich die Kohlenhydrate und die Eiweisse. Weder im Gesamteiweiss nicht in einzelnen Fraktionen liessen sich bisher atypische qualitative oder quantitative Unterschiede feststellen (4,20). Ueber die Mono- und Oligosaccharide der verschiedenen Rohkaffeearten liegen erst vereinzelt Daten vor, die einen Vergleich noch nicht erlauben (3, 13, 16). An Polysacchariden fanden sich in Arabica durchschnittlich 53% i.Tr. in Robusta nur rd. 44% i.Tr. (17, 18). Dies ist umso bemerkenswerter, als die FFT bei Robusta rd. 6% höher liegt als bei Arabica. Für ein abschliessendes Urteil ist die Zahl der auf Polysaccharide untersuchten Proben allerdings noch zu klein.

Vergleichen wir nicht nur die Mittelwerte, sondern auch die Streuungen der atypisch unterschiedlichen Inhaltsstoffe, so stellen wir fest, dass bei Robusta die Streuungen durchwegs grösser sind: vgl. Tabelle 3. Die natürliche Variabilität der chemischen Zusammensetzung ist bei Robusta also grösser als bei Arabica. Vielleicht ist der Unterschied genetisch bedingt. Es wäre denkbar, dass der grösseren chemischen Variabilität auch ein grösserer botanischer Formenreichtum entspricht.

DIFFERENCES IN THE VARIABILITY OF CHARACTERISTIC COMPONENTS OF C. ARABICA AND C. CANEPHORA VAR. ROBUSTA

COMPONENTS	STANDARD DEVIATION s OF INDIVIDUAL SAMPLES		VARIANCE RATIO F $F = \frac{s_r^2}{s_a^2}$
	ARABICA	ROBUSTA	
	% d.b.	% d.b.	
FAT	0.78	1.41	3.25 *
CHLOROGENIC ACIDS	0.40	0.64	2.65
CAFFEINE	0.12	0.20	2.95 *
TRIGONELLINE	0.14	0.19	1.7

*, **: Standard deviation s_r of Robusta significantly larger than that of Arabica, s_a , with $P = 0.05$, resp. 0.01 .

(P : Probability, that the difference between s_r and s_a is caused by random error).

TABLE 3

Meine folgenden Ausführungen beschränken sich fast ausschliesslich auf Arabica - nicht weil wir in Kolumbien zu Gast sind, oder weil mir Arabica besser schmeckt - sondern weil diese Art am besten erforscht ist. Tabelle 4 zeigt die mittlere chemische Zusammensetzung von Arabica-Rohkaffee.

CHEMICAL COMPOSITION OF RAW COFFEE (ARABICA)

COMPONENTS	CONTENT	
	% d.b.	% d.b.
CARBOHYDRATES		59
GLUCOSE, FRUCTOSE	TRACES	
SACCHAROSE	6	
POLYSACCHARIDES	53	
LIPIDS		16
TRIGLYCERIDES		
PHOSPHATIDES		
WAXES		
5-HYDROXYTRYPTAMIDES	0.1	
TERPENOIDS, STEROIDS		
HYDROCARBONS		
PROTEIN		11
ORGANIC ACIDS		7.5
CHLOROGENIC ACIDS - RELATED COMPOUNDS	6.5	
CITRIC, MALIC, OXALIC ACIDS	1	
PURINES		1.3
CAFFEINE	1.2	
THEOBROMINE, THEOPHYLLINE AND OTHERS	TRACES	
MINERALS (CATIONS)		2.0
K	1.6	
Mg, Ca, Na, Rb, Fe	0.4	
TRIGONELLINE		1.0
T O T A L		~ 98 %

TABLE 4

Die Bilanz zwischen der Summe der einzelnen Stoffe und Stoffklassen und dem Total von 100% lehrt, dass eine Lücke nicht mit Sicherheit existiert. Diese Feststellung gilt allerdings nur für Arabica. Bei Robusta sind rund 13% der Bestandteile noch nicht erfasst. Es ist bei Arabica kaum zu erwarten, dass mengenmässig wesentliche grundsätzliche neue Stoffe noch gefunden werden. Hingegen sind wohl Verfeinerungen unserer Kenntnisse über Stoffklassen hinaus zu chemisch definierten reinen Inhaltsstoffen zu erwarten. Das Paradebeispiel aus neuerer Zeit ist die Aufklärung der Vielfalt der Chlorogensäure-Gruppe. Neben der Chlorogensäure selbst (3-Coffeoyl-Chinasäure) ist ein reiches Spektrum verwandter Verbindungen, nämlich weiterer Monocoffeoyl-, Dicoffeoyl-, Cumaroyl- und Feruloyl-Chinasäuren aufgefunden worden. Verfeinerungen ergaben sich auch bei hochmolekularen Stoffen: Die Polysaccharide wurden nach Löslichkeit und Zusammensetzung in vier, die Albumine nach ihrem elektrophoretischen Verhalten in elf Fraktionen unterteilt. Stiefkind der Kaffeeforschung sind die Lipide geblieben. Beispielweise sind die Phosphatide noch nie untersucht worden. Bei der Erforschung der Cafestols und Kahweols standen Strukturprobleme der reinen Substanz und nicht die Charakterisierung des Kaffees im Vordergrund. Welch erstaunliche Ergebnisse die Erforschung der Lipide bringen kann, hat uns die Entdeckung und Strukturklärung einer neuartigen Gruppe von Amido-Lipiden, der fettsäuren 5-Hydroxytryptamide gezeigt (8). Die Anforderungen an Experimentierkunst und Scharfsinn wachsen, je mehr wir ins Detail gehen. Als Illustration mag das früher als Einheit betrachtete Coffeasterin dienen, das heute als komplizierte Mischung zahlreicher Terpene und Sterine erkannt ist (1,10).

STEROLS OF COFFEE

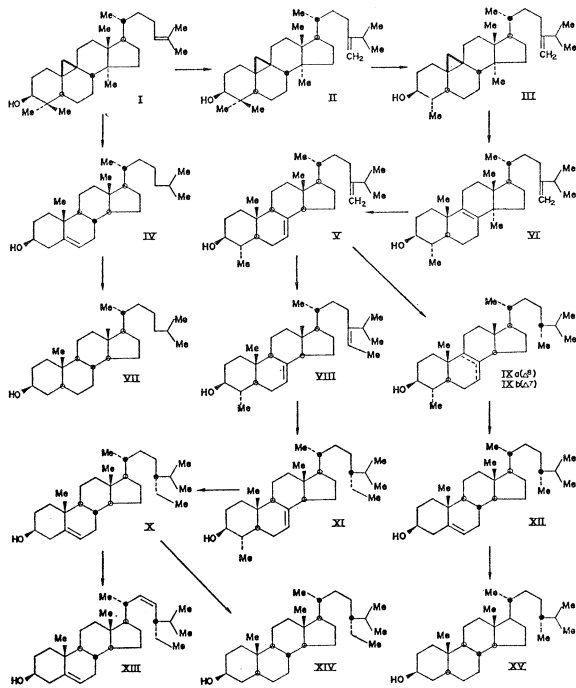


Figure 2

Reference (10)

Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und anderen Eigenschaften des Kaffees kennen wir nur spärlich. Der Wassergehalt beeinflusst die Lagerungsfähigkeit. Zwischen der Polyphenoloxydase-Aktivität verschiedener Rohbohnen-Proben und deren Tassenqualität zeigte sich eine positive Korrelation (2). Ein Zusammenhang besteht auch zwischen der Tassenqualität und der blauen Farbe von Kenia-Kaffee, doch ist der stoffliche Träger der blauen Farbe noch nicht sicher identifiziert.

C. ROESTKAFFEE

Beim Rösten erleidet der Rohkaffee je nach Einbrand einen organischen Röstverlust von 3% - 15%, bei mittlerem Einbrand einen solchen von rund 7%. Vergleichen wir die Inhaltsstoffe von Roh- und Röstkaffee, beide auf Rohkaffee bezogen, so stellen wir fest, dass :

1. hauptsächlich die Kohlenhydrate und die organischen Säuren verändert werden und
2. der Verlust an chemisch definierten Stoffen - eben Kohlenhydraten, organischen Säuren und Trigonellin viel grösser ist, als dem organischen Röstverlust entspricht. Also muss ein Teil der verlorenen Stoffe in neu entstandene Röstprodukte umgewandelt worden sein.

Die thermische Zersetzung des Trigonellins, Coffeins und einzelner Säuren wurde in Modellversuchen geprüft. Aus Trigonellin bilden sich Nicotinsäuren, Pyridin und Methylpyrrol, wovon die beiden letzteren zum Kaffeearoma beitragen. Aus Citronensäure entstehen vermutlich über die Aconitsäure Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure die aus Aepfelsäure Fumar- und Maleinsäure. Der Abbau der Chlorogensäure ist wieder in Dunkel gehüllt, haben doch neueste Versuchsergebnisse (6) früher beschriebene Reaktionswege (9,16) wieder in Frage gestellt. Coffein ist recht stabil (9,16); eine allfällige Abnahme geschieht eher durch Verflüchtigung denn durch Zersetzung. Stabil sind bei mittlerem Einbrand auch die Fette als Gruppe, doch scheinen die Diterpen-Ester weitgehend zerstört zu werden. Was mit den Kohlenhydraten und Eiweissen geschieht, wissen wir nicht genau. Insgesamt können wir nur etwa 1% des organischen Röstverlustes auf definierte chemische Reaktionen zurückführen. Obschon das Aufstellen von Stoffbilanzen zu den klassischen Untersuchungsmethoden der Chemie gehört, ist meines Wissens eine Bilanz des Röstprozesses noch nie erstellt worden. Wir wissen zwar, dass an flüchtigen Stoffen hauptsächlich Wasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid entstehen, daneben auch geringfügige Mengen an Ameisen- und Essigsäure, doch wissen wir nicht, wie viel. Ich bin überzeugt, dass Bilanzversuche auch hier zu vertieften Erkenntnisse führen könnten.

Energetisch unterscheiden wir beim Röstprozess zwei Phasen : eine erst endotherme und eine zweite exotherme. Die Differentialthermoanalyse einer Santos-Rohbohne ergab folgendes Bild (14):

Differential Thermal Analysis of a Santos Coffee Bean

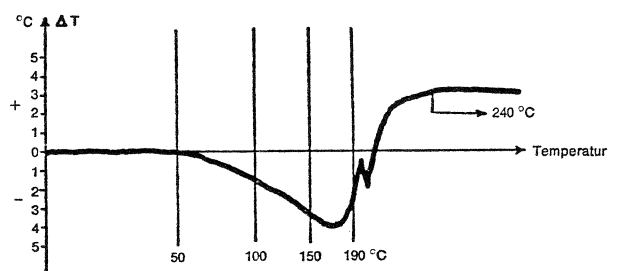


Figure 3

Eine endotherme Reaktion beginnt bei einer Guttemperatur von rund 60°C, erreicht ihr Maximum um 150°C und klingt wieder ab; sie ist wohl hauptsächlich auf Wasserabgabe (Trocknung), möglicherweise aber auch auf Zersetzung von Zuckern oder Hemicellulosen zurückzuführen.

führen. Gegen 190°C folgt eine exotherme Reaktion, die bis zum Ende des Röstens andauert; in diese zweite Phase fallen die wesentlichen chemischen Veränderungen, namentlich auch die Braunfärbung und die Aromabildung. Es darf daran erinnert werden, dass beim Rösten Oxydationen durch Luftsauerstoff keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen; auch beim Rösten unter Stickstoff wird Röstkaffee von normalen Aroma erhalten. Welche andere Reaktionen von Kaffee-Inhaltsstoffen derart exotherm sind, ist vorläufig nicht bekannt. Die Exothermie der zweiten Rösthase erklärt, warum beim Rösten aktiv gekühlt werden muss, sobald der gewünschte Röstgrad erreicht ist. Es genügt nicht - wie etwa beim Sieden von Milch - einfach die Heizung abstellen, damit der Vorgang von selbst abbricht.

CHEMICAL COMPOSITION OF ROASTED COFFEE (ARABICA)

COMPONENT	CONTENT	
	% d.b.	% d.b.
CARBOHYDRATES		45
MONO- AND OLIGOSACCHARIDES	TRACES	
POLYSACCHARIDES	45	
MYO-INOSITOL	+	
LIPIDS		17
ORGANIC ACIDS		4
CHLOROGENIC ACIDS	3	
CITRIC, MALIC ACIDS	0,5	
VOLATILE ACIDS	0,4	
MINERALS (CATIONS)		2,2
CAFFEINE		1,3
TRIGONELLINE		0,5
SUBTOTAL		70
APPARENT PROTEIN *)		13
T O T A L		83%

*) (KJELDAHL - N - CAFFEINE-N - TRIGONELLINE-N) × 6,25

TABLE 5

Die grobe chemische Zusammensetzung von Röstkaffee ist in Tabelle 5 dargestellt.

Einzelne Daten (Fett, Asche) mussten mangels zuverlässiger Analysen aus den Werten für Rohkaffee berechnet werden. Andere stimmen mit entsprechenden Werten des Rohkaffees schlecht überein; so ist z.B. unwahrscheinlich, dass das Protein beim Rösten selbst dann zunimmt, wenn seine Menge auch nach dem Rösten auf Rohkaffee Trockensubstanz bezogen wird. Die Polysaccharide sind nur teilweise frei, teilweise sind sie adsorptiv oder kovalent in komplizierten Komplexen gebunden.

Rund 30% der Inhaltstoffe sind nicht genau bekannt. Es handelt sich dabei vermutlich grösstenteils um Reaktionsprodukten zwischen Kohlenhydraten, Eiweissen und Säuren, die so stark kondensiert sind, dass die Muttersubstanzen durch Hydrolyse nur teilweise zurückgewonnen werden können.

Interessanter als die Zusammensetzung des Röstkaffees ist für uns diejenige des wässrigen Extraktes. Dieser ist es ja, der unseren Körper anregt und unseren Geist beflügelt.

D. WAESSRIGER EXTRAKT (Kaffeegetränk)

Die chemische Zusammensetzung des Kaffeegetränks hängt ab von den verwendeten Rohkaffeesorten, vom Röstgrad, der Mahlfineinheit, der Dosierung und der Zubereitungsart. Entsprechend ist seine Zusammensetzung so variabel, dass die Angabe mittlerer Werte für statistische Zwecke sinnvoll ist. Repräsentative Erhebungen fehlen. Die in Tabelle 6 genannten Zahlen sind daher mit Vorsicht aufzunehmen.

CHEMICAL COMPOSITION OF AQUEOUS EXTRACTS FROM MEDIUM ROAST COFFEE

COMPONENTS	HOMEMADE BREWS	INSTANT COFFEES
	% d.b.	% d.b.
ORGANIC ACIDS		
CHLOROGENIC ACIDS	10	8
VOLATILE ACIDS	2	1
OTHER LOW MOLECULAR ACIDS	13	11
MINERALS	9	6
CAFFEINE	6	4
TRIGONELLINE	3	2
CARBOHYDRATES		
MONO- AND OLIGOSACCHARIDES	TRACES	1
POLYSACCHARIDES	+	+
FAT	0,1	0,1
SUBTOTAL (CHEMICALLY DEFINED SUBSTANCES)	43	33
APPARENT CARBOHYDRATES	23	26
APPARENT PROTEINS	10	10
COLORING MATTER *)	15	
T O T A L	91	69

*) Lead-precipitable acetone-soluble substances (proteins, carbohydrates, chlorogenic acids and ash subtracted)

For Comparison:
High Molecular Brown Substances

	19	23
--	----	----

TABLE 6

Trotz der grossen Variabilität können wir nach dem Extraktionsverfahren zwei scharf getrennte Gruppen von Getränken unterscheiden; solche, die küchenmässig als Aufgüsse, Aufkochungen oder Perkolate hergestellt werden und andere, die über industrielle Flüssig- oder Trocknextrakte zubereitet sind.

Verweilen wir zunächst beim küchenmässig hergestellten Getränk. Nach neueren Untersuchungen (19) zu schätzen, dürfen im Subtotal der chemisch definierten Inhaltstoffe noch rund 10% wasserlösliche Polysaccharide mit eingeschlossen werden, womit sich der Prozentsatz der bekannten Inhaltstoffe auf 50-60% erhöhen mag. Bei nahe die Hälfte der Inhaltstoffe des Kaffeegetränkes ist also noch unbekannt. Dieser unbekannt Rest wird in der Literatur zumeist auf anonyme "Bräunungsprodukte" zurückgeführt. Nachdem wir heute aber die hochmolekularen Stoffe durch Gel-Chromatographie getrennt erfassen können, stellt man fest, dass diese den Fehlbeitrag nicht vollständig wettmachen. Ein Rest von etwa 10-20% bleibt ungedeckt. Aus Verlegenheit möchte man etwa vermuten, es handle sich dabei um niedermolekulare, nicht mit Blei oder Säure fällbare Bräunungsprodukte, doch ist dies vorläufig blosser Spekulation.

Noch weniger wissen wir über die Zusammensetzung der industriellen Extrakte. Hier sind schätzungsweise 20-30% der Inhaltstoffe unbekannt.

Für einen Vergleich der beiden Extraktarten ist diese Tabelle schlecht geeignet, bilden die gegebenen Werte doch lediglich einen Querschnitt durch die verfügbare Literatur und sind sie vermutlich durch allerlei Zufälligkeiten wie Unterschiede in der Kaffeeart, im Röstgrad, in der Extraktionsausbeute und dergleichen beeinflusst. Für einen sauberen Vergleich der küchenmässigen und der industriellen Extrakte müssen wir vom selben Röstkaffee ausgehen, und wir müssten die Zusammensetzung der Extrakte auf dieselbe Basis - am besten auf Röstkaffee-Trockensubstanz - beziehen. Auch dann würden wir wesentliche Unterschiede in der Zusammensetzung feststellen.

Quantitativ gesehen liegt der wesentliche Unterschied der beiden Extrakte in der unterschiedlichen Ausbeute. Bei der küchenmässigen Zubereitung beträgt je nach Umständen die wahre Extraktionsausbeute 20-30% bei der industriellen Gewinnung können mit Leichtigkeit Ausbeuten von 40-50% erzielt werden. Offenbar sind im industriellen Extrakt Stoffe vorhanden, die im küchenmässigen Aufguss fehlen oder in geringeren Mengen vorhanden sind. Die Natur der Substanzen ist weitgehend unbekannt, sie können weder den Polysacchariden noch den Melanoidinen zugeschrieben werden.

Die industrielle Extraktion ist nicht nur ein physikalischer Vorgang; auch chemische Prozesse laufen dabei ab. Diese Behauptung stützt sich auf das Vorkommen freier Mono- und Oligosaccharide in handelsüblichen Trockenextrakten. Von uns untersuchte Normalextrakte (5:100, als Modell für küchenmässige Aufgüsse) und industriell in Batterien hergestellte Extrakte unterscheiden sich scharf im Gehalt an Mono- und Oligosacchariden, vgl. Tabelle 7 (15).

In Kaffee-Trockenextrakten waren neben den Monosacchariden sieben bis neun vermutlich polymerhomologe Oligosaccharide festzustellen. Dieser Befund lässt auf hydrolytische Vorgänge schliessen. Vom Verfahren aus betrachtet unterscheidet sich die industrielle von der küchenmässigen Extraktion durch weitgehenden Ausschluss des Luftsauerstoffs, höhere Extraktionstemperatur, längere Kontaktzeit, sehr viel kleineren Wasserverbrauch. Eine Hydrolyse möchte man den hohen Extraktionstemperaturen zuschreiben. Erstaunlicherweise zeigte jedoch ein industrieller Extrakt, der mit Wasser von nur 100°C und nur mit 28% Ausbeute hergestellt war, im Papierchromatogramm genau dasselbe Fleckenmuster wie andere mit heisserem Wasser und mit höheren Ausbeuten hergestellte Trockenextrakte.

Ein weiterer Unterschied zwischen küchenmässigen und industriellen Extrakten zeigt sich im Säuregehalt. Das pH industrieller Flüssigextrakte liegt stets tiefer als das pH des Normalextraktes aus demselben Röstkaffee; der Säuregrad steigt leicht an, die Gesamtsäure (nach Ionen-austauscher-Behandlung bestimmt) fällt sogar ab. Beziehen wir die Gesamtsäure aber nicht auf den Extrakt, sondern auf das Ausgangsmaterial: den Röstkaffee, so stellen wir fest, dass bei der industriellen Extraktion von Kaffee mit höheren Ausbeuten organische überwiegend nichtflüchtige Säuren entstehen, die in küchenmässigen Aufgüssen nicht vorhanden sind; ihre Menge nimmt mit steigender Ausbeute zu (Tabelle 8) (15). Die Natur dieser Säuren ist unbekannt.

Qualitativ liegt der wesentliche Unterschied im Geschmack des Getränks. Bei aller technischer Begeisterung für die industriellen Kaffee-Trockenextrakte ist doch unbestreitbar, dass Kaffeegetränk aus einem Trockenextrakt zweitrangig bleibt. Es unterscheidet sich von Grossmutterns Kaffeeaufguss wie ein Kunstdruck vom Originalgemälde. Je besser die Röstkaffeemischung wovon wir ausgehen, desto fühlbarer wird der Unterschied. Der Geschmacksunterschied zwischen dem küchenmässigen und dem industriellen Getränk ist nicht durch die unterschiedliche Ausbeute bedingt. Er rührt auch nicht, wie manche glauben, davon her, dass sich beim Trocknen wertvolle Aromastoffe verflüchtigen. Gefriertrocknen hilft nicht. Vergleichen wir nämlich verdünnten industriellen Flüssigextrakt mit einem küchenmässigen Aufguss, so bleibt der Unterschied bestehen. Lyophilisieren wir aber einen küchenmässigen Aufguss, lösen die Trockensubstanz wieder auf und vergleichen mit dem ursprünglichen Extrakt, so kann bei der Dreiecksproben selbst der geschulte Prüfer den Unterschied nicht immer mit Sicherheit feststellen. Diese Argumente beweisen, dass die Aromaschädigung bei der industriellen Extraktion hauptsächlich durch den Extraktionsprozess selbst verursacht wird.

Die technologische Forschung versucht, auf empirischen Wege den heutigen industriellen Extraktionsprozess zu verbessern. Die chemische Forschung dagegen hofft, die Ursache des derzeit bestehenden Aromaunterschiedes analytisch-kausal abzuklären.

SUGAR CONTENT OF INSTANT COFFEES AND STANDARD EXTRACTS

SAMPLE	ARA	FRU	GLC	GAL	MAN	SACCH.	OLIGOSACCH.
	% d.b.	% d.b.	% d.b.	% d.b.	% d.b.	% d.b.	
INSTANT COFFEES							
CH - I	0,5 - 1	----	----	0,3	----	----	+
CH - II	0,5	----	Trace ?	0,1	----	0,1	+
CH - III	0,5	----	----	0,05	----	----	+
USA	0,5 - 1	----	Trace ?	0,5	Trace ?	Trace ?	+
STANDARD EXTRACTS							
SANTOS	-----	-----	-----	-----	-----	0,4	-
ANGOLA	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-
IVORY COAST	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-
INDONESIA ROBUSTA	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-

DETECTION LIMIT : 0,05 %

TABLE 7

Die Aromaforschung ist wohl das Kernstück der Kaffeechemie sowohl von der praktischen Bedeutung, wie auch von den eingesetzten finanziellen Mitteln her gesehen.

Brillante Untersuchungen, deren Ergebnisse wir mit Staunen und Bewunderung grossenteils an früheren Kongressen der ASIC vernehmen durften, haben bis heute gegen 400 Komponenten des Kaffeearomas aufgeklärt. Aus chromatographischen Daten lässt sich abschätzen, dass eine mindestens ebenso grosse Zahl unbekannter Komponenten nach der Aufklärung harret. Allein besitzt keiner der isolierte Stoffe den typischen Kaffeegeruch oder -Geschmack. Ein chemisch einheitlicher stofflicher Träger des typischen Kaffeearomas ist bisher noch nicht gefunden worden.

Existiert ein solcher einheitlicher Träger überhaupt? Findet er sich in noch nicht identifizierten Fraktionen? Wurde er überhaupt am richtigen Ort gesucht? Die neueren wesentlichen Erkenntnisse über die Aromastoffe des Kaffees wurden durch Untersuchung von Kaffeeöl gewonnen. So sehr Kaffeeöl nach Kaffee riecht so wenig schmeckt es nach Kaffee. Filtrierte Aufgüsse von scharf zentrifugiertem, um feinste Röstkaffeeteilchen zu entfernen, Röstkaffee-Pressöl mit heissem Wasser riechen und schmecken leer, nur wenig anders als heisses Wasser. Umgekehrt weicht ein Aufguss von Röstkaffee, dem das Öl mit Pentan entzogen wurde, in Geruch und Geschmack von der Vergleichsprobe kaum ab. Man hat entgegnet, dass bei der Pentanextraktion vermutlich

ACIDS CONTENT OF ROASTED COFFEE AND EXTRACTS IN RELATION TO THE DEGREE OF EXTRACTION

SAMPLE	DEGREE EXTRACTION	pH	VOLATILE ACIDS	CHLOROGENIC ACIDS	TOTAL ACIDS (DETERMINED)
	%		mval %	mval %	mval %
ROASTED COFFEE	100	---	9,1	8,9	
STANDARD EXTRACT	29	5,4	9,0		69,2
INDUSTRIAL	40	5,0	10,7	8,8	85,8
LIQUID	44	4,9	10,6	9,6	93,0
EXTRACTS	49	4,7	11,3	10,7	102,7
	57	4,7	11,6	11,0	108,3

% : on dry roasted coffee

mval % : mval in 100 g dry roasted coffee

Conversion : 1 mmol chlorogenic acid = 1,2 mval (pH 8,0)

TABLE 8

nicht alle Aromastoffe in den stark riechenden Extrakt übergehen, sondern dass winzige Anteile zurückgehalten werden; diese genügen, um dem Aufguss auch aus extrahiertem Kaffee den gewohnten Geschmack zu verleihen. Aber auch dann bleibt unverstänlich, warum wässrige Aufgüsse des Oels nicht nach Kaffee schmecken. Für die beschriebenen Tatsachen bietet sich einzig folgende Erklärung: der Kaffeegeruch, wie ihn Röstkaffee und Röstkaffeeöl besitzen und der Kaffeegeschmack, den wir bei Aufnahme des Kaffeetränks durch den Mund vernehmen, werden nicht durch die gleichen Stoffe oder Stoffkombinationen ausgelöst. Dabei sei die Bedeutung der Nase als Rezeptor der Sinnesempfindung keineswegs in Abrede gestellt, nehmen wir doch den Kaffeegeschmack nicht mehr wahr, sobald wir beim Trinken die Nase zuhalten. Auch ist nicht gesagt, dass die im Mund wahrgenommenen Aromastoffe notwendigerweise alle nicht flüchtig sein müssen, finden wir doch wesentliche dieser Stoffe in Vakuumdampf-Destillaten aus Röstkaffee wieder. Aber ich meine, dass wir sie nur dann mit Sicherheit als Träger des Kaffeegeschmacks erkennen, wenn wir sie mit dem Mund, d.h. in wässriger Lösung prüfen. Ich stimme durchaus mit FELDMAN et al. (7) überein, wenn sie ausrufen: It is this category of flavour materials which constitutes the current challenge to flavour research".

Wie für alle gerösteten Lebensmittel, so ist gerade für Kaffee ein Bittergeschmack charakteristisch, der mit steigendem Röstgrad zunimmt. Die Bitterkeit des Kaffees ist weder auf Chlorogensäure, noch auf Coffein, noch auf Hydromethylfurfural zurückzuführen. Auch den hochmolekularen braunschwarzen Melanoidinen kommt keinerlei Geschmackswirkung zu. Eine Beteiligung niedermolekularer hellbrauner Melanoidinen ist jedoch vorläufig nicht auszuschließen.

Verschiedentlich wurde versucht, durch Fraktionierung des Rohkaffees und Rösten einzelner und kombinierter Fraktionen Aufschluss über die Muttersubstanzen der Aromaträger zu gewinnen. Röstet man jedoch als Modell des fraktionierten und vollständig wiedervereinigten Materials gemahlene Rohkaffee, der in seiner chemischen Zusammensetzung ja vollkommen derjenigen ganzer Bohnen entspricht, so bleibt das charakteristische Kaffeearoma aus, selbst beim Rösten unter Stickstoff; das Röstprodukt erinnert geruchlich und geschmacklich an geröstetes Getreide. Wie kann man denn erwarten, dass beim Rösten von Teilsystemen Kaffeearoma auftritt? Solange die Bedingungen nicht gefunden sind, worunter ganze und gemahlene Kaffeebohnen gleiche Aromen ergeben, solange ist auch die beschriebene Suche nach Muttersubstanzen zum Scheitern verurteilt. Nun hat RUSSWURM (12) am Kolloquium in Amsterdam dargelegt, dass beim Rösten selbst von pulverisiertem Rohkaffee entsteht, sofern in geschlossener Glasampulle geröstet wird. Mit dieser Technik wäre ein entscheidender Durchbruch bei der Suche nach den Muttersubstanzen des Kaffeearomas gelungen.

Stellen wir als Diskussionsgrundlage die Behauptung auf, die Geschmacksunterschiede zwischen Robusta und Arabica

seien gar nicht durch chemische, sondern durch morphologische Unterschiede der beiden Kaffeearten bedingt z.B. durch Unterschiede im Zellgefüge. Solche morphologischen Unterschiede könnten Druckunterschiede bei der Röstreaktion bewirken und dadurch die Reaktionsprodukte verändern. Wer widerlegt diese Annahme?

Unterschiede vielleicht nicht zwischen Robustas und Arabicas, wohl aber zwischen Zentralamerikanischen Hochland- und Tieflandsorten, könnten tatsächlich auf morphologische und physikalische Unterschiede zurückgehen. Der alte deutsche Kaffeepraktiker CIUPKA unterscheidet nach der Festigkeit (dem Verhalten beim Schneiden) einerseits hornartig zähe, andererseits spröde Rohbohnen. Erstere seien hochwertigen frischen Kaffeearten, letztere minderwertigen Sorten eigen, die spröden gelben Menados und braunen Javas ausgenommen. Nach dem Rösten bleibt bei zentralamerikanischen Hochlandkaffees die Bohnenfurche geschlossen, bei Tieflandsorten öffnet sie sich breit. Erstere besitzen eine runzlige Oberfläche, letztere eine flache. Unterschiedliche Qualität kann als sehr wohl von unterschiedlichen physikalischen und morphologischen Eigenschaften begleitet sein, hingegen sind bisher noch niemals eindeutige chemische Unterschiede nachgewiesen worden. Daher empfiehlt es sich, bei der Suche nach den Muttersubstanzen des Kaffee-Aromas neben den Reaktionsteilnehmern auch die Reaktionsbedingungen zu studieren.

III. FOLGERUNGEN AND AUSBLICK

Wir stehen am Ende unserer Wanderung durch die Hauptstrassen der Kaffeeforschung. Die Nebenpfade wollen wir nicht betreten, sind sie doch chemisch noch sehr wenig untersucht. Unser Ueberblick musste aus Zeitgründen beschränkt bleiben. Fragen der analytischen Methodik wurden nicht berührt, so wichtig sie für den weiteren Fortschritt auch sein mögen. Kehren wir nach unserem Rundgang zum Anfang zurück. Wo stehen wir, gemessen an unseren Zielen (Tabelle 1)?

Die chemische Zusammensetzung der Kaffeeprodukte ist umso unvollständiger bekannt, je weiter wir uns vom Rohkaffee entfernen.

Beim Rösten kennen wir die Abnahme einzelner Inhaltsstoffe mit zunehmendem Röstgrad, doch ist uns der Bildungsmechanismus der mengenmässig wichtigen kondensierten Röstprodukte und der bedeutungsmässig wichtigen Aromastoffe noch verborgen. Die Extraktion umfasst je nach Bedingungen nicht nur physikalische, sondern auch chemische Vorgänge. Von beiden wissen wir nur sehr wenig, so wenig jedenfalls, dass es nicht hinreicht, um den Extraktionsprozess aus chemischen oder physikalischem Wissen heraus zu steuern.

Rohkaffee, Röstkaffee und Kaffeetränk verändern ihren Geschmack im Laufe der Lagerung, Rohkaffee und Kaffeetränk auch ihre Farbe. Der Chemismus dieser zeitlichen Veränderungen liegt im Dunkeln. Sogenannte

chemische Alterungsanzeiger wie Peroxydzahl und andere Kennzahlen bei Röstkaffee vermögen zwar zeitliche Veränderungen aufzuzeigen, sind aber keine sicheren Merkmale für das Alter; sie können den Sinnesbefund nicht ersetzen und gestatten keinen sicheren Schluss auf die Qualität.

Was die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und anderen Eigenschaften betrifft, so kennen wir erfreulich genau die stofflichen Träger vieler pharmakologischer Wirkungen, vor allem das Coffein. Nur Vermutungen dagegen können wir über die Aromastoffe äussern. Beziehungen zu technologischen Eigenschaften kennen wir nur vereinzelt. Der hohe Gehalt an Unverseifbarem ist die Ursache der hohen Raffinationsverluste bei der Aufarbeitung des Kaffeeöls. Der hohe Fettgehalt des Kaffeesatzes spornt immer wieder an zur Suche nach Verwertungsmöglichkeiten, die lohnender sind als das Verbrennen oder die Verwendung als Düngemittel. Andere Verwendungszwecke scheitern leider immer wieder an den hohen Trocknungskosten.

Von groben Verfälschungen des Kaffees bieten unsere heutigen Kenntnisse genügend Schutz, wenn auch einige Grenzwerte zur Beteiligung noch fehlen. Hingegen ist eine Bestimmung des Genusswertes oder des Gebrauchswertes aus der chemischen Zusammensetzung heraus nicht möglich.

Zusammenfassend müssen wir also erkennen, dass kaum eines der hochgesteckten Ziele erreicht worden ist und man sich sogar fragen kann, ob es mit den Mitteln der Chemie überhaupt erreicht werden kann. Es ist bezeichnend, dass in neuester Zeit die früher vorwiegend chemische Untersuchung des Kaffees durch histologische, physikalisch-chemische und physikalische Untersuchungen ergänzt wird. Die Kaffeechemie erweitert sich damit zu einer umfassenderen Kaffee-Wissenschaft.

Auf dem Wege zur technischen Beherrschung des Kaffeeverarbeitung und der Kaffeequalität ist die empirisch vorgehende technologische Forschung rascher vorangeht als die analytisch-kausal ausgerichtete Wissenschaft. Der Röstprozess wurde ohne Rücksicht auf den Chemismus derart verkürzt, wie man es noch vor zwanzig Jahren kaum für möglich gehalten hätte. Die Haltbarkeit des Röstkaffeearomas bei der Lagerung wurde entscheidend verbessert, ohne dass die Aromastoffe differenziert und der chemische Mechanismus des Verderbs bekannt war. Die spektakuläre Entwicklung der Kaffee-Trockenextrakte setzt sich fort, obschon wir ihre Inhaltsstoffe kaum kennen. Auch das empirische Vorgehen wird aber auch durch Betrachtungen über Ursache und Wirkung geleitet und durch wissenschaftliche Erkenntnisse unterstützt. Beispielweise ist der hohe Stand der heutigen Entcaffeinierung ohne Chemie undenkbar.

Enges Zusammenwirken der technologischen und der wissenschaftlichen Forschungsmethoden werden auch künftig die besten Fortschritte erbringen. Soll der technische

Fortschritt durchschaubar und damit auch menschlich befriedigend bleiben, muss neben der Frage nach dem Wie auch die Frage nach dem Warum lebendig bleiben. Dafür garantieren unsere Kolloquien.

LITERATUR

1. ALCAIDE A., M. DEVYS und M. BARBIER, KAUFMANN H.P. und A.K. SEN GUPTA, Triterpenes and sterols of coffee oil. *Phytochem.* (1971), 10, 209-210.
2. AMORIM H.V. und D.M. SILVA, Relationship between the polyphenol oxidase activity of coffee beans and the quality of the beverage. *Nature* (1968), 219, 381-382.
3. ARNETH W., Polysaccharide des grünen und gerösteten Kaffees. Diss. T.H. Braunschweig 1967.
4. CENTI-GROSSI, M., TASSI-MICCO, C., und V. SILANO, Albumin fractionation of green coffee seed varieties by acrylamide gel-electrophoresis. *Phytochem.* (1969), 8, 1749-1751.
5. CHASSEVENT F., VINCÉNT J.C., HAHN D., S. POUGNEAUD und R. WILBAUX. Etude des relations éventuelles gustatives ou chimiques en fonction de la préparation du café Robusta au stade primaire. 4. Internat. Kolloquium über Kaffeechemie, Amsterdam 1969, 179-185.
6. CORSE J., L.L. LAYTON und D.C. PATTERSON, Isolation of chlorogenic acids from roasted coffee. *J. Sci. Food Agric.* (1970), 21, 164-168.
7. FELDMAN J.R., W.S. RYDER und J.T. KUNG, *J. Agric. Food Chem.* (1969), 17, 733-739.
8. HARMS U. und J. WURZIGER, Carbonsäure-5-(hydroxy)-tryptamide in Kaffeebohnen. *Z. Lebensmittel-Untersuchung u. Forschung.* (1968), 138, 75-80.
9. LORANT B., Die thermische Zersetzung lebensmittelchemisch interessanter Inhaltsstoffe von Kaffee und Kakao. *Nahrung* (1968), 12, 351-356.
10. NAGASAMPAGI B.A. und J.W. ROWE, SIMPSON R., und L.J. GOAD. Sterols of coffee. *Phytochem.* (1971), 10, 1101-1107.
11. PYPKER J. und H. BROUWER. Headspace analysis of less volatile constituents of coffee. 4. Internationales Kolloquium über Kaffeechemie, Amsterdam 1969, 122-129.
12. RUSSWURM H., Fractionation and analysis of aroma precursors in green coffee. *Ibid.*, 103-107.
13. SHADAKSHARASWAMY M., und G. RAMACHANDRA. Changes in the oligosaccharides and the α -galactosidase content of coffee seeds during soaking and germination. *Phytochem.* (1968), 7, 715-719.
14. STREULI H., Röstaromen. In: Aromastoffe und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln, 119-163. Hrsg. von J. Solms und H. Neukom. Forster, Zürich, 1967.
15. STREULI H., Unveröffentlichte Untersuchungen, 1968.
16. STREULI H., Kaffee. In: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VI. 1095, Hrsg. von L. Acker

- et al. Springer, Berlin 1970.
17. THALER H., Polysaccharide der grünen Bohnen von *C. canephora* var. *robusta*. Z. Lebensmittel Untersuchung und Forschung (1970), 143, 342-348.
 18. THALER H., und W. ARNETH, Polysaccharide der grünen Bohnen von *Coffea Arabica*. Z. Lebensmittel Untersuchung und Forschung. (1969), 138, 26-35.
 19. THALER H., und W. ARNETH. Veränderungen hochpolymerer Kohlenhydrate beim Rösten von Arabica-Sorten. 4. Internationales Kolloquium über Kaffeechemie, Amsterdam 1969, 174-178.
 20. THALER H., und R. GAIGL. Die Zusammensetzung des Eiweisses des Rohkaffees. Z. Lebensmittel Untersuchung und Forschung (1962), 119, 10-25
 21. THIER H.P., J. BRICOUT R., VIANI, D. REYMOND und R.H. EGLI, Scopoletin, ein Bestandteil des Rohkaffees. Ibid. (1968), 137, 1-4.
 22. WOODMAN J.S., A. GIDDEY und R.H. EGLI, The carboxylic acids of brewed coffee. 3rd. International Colloquium on Coffee Chemistry, Triest 1967, 137-143.
 23. MISHKIN A.R., R.S. BROWER and L.E. ANDERSON. Isolation of myo-inositol from roasted coffee *Arabica*. Carboh. Res. (1970), 13, 170-172.

STREULI H., L'état actuel de la Chimie du Café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Les plus importants de nos connaissances actuelles sur la composition chimique du café, sur ses transformations pendant le stockage et l'élaboration et ses relations avec des propriétés non-chimiques et avec la qualité sont discutées et certaines lacunes sont démontrées. Les connaissances chimiques seules ne suffisent pas pour apprécier la qualité du café ni pour diriger les procédés de fabrication. En plus des propriétés chimiques, les conditions morphologiques et physiques devront être considérées.

STREULI H., El estado actual de la Química del Café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

Los conocimientos más importantes que tenemos acerca de la composición química del café, de sus transformaciones durante el almacenamiento y la elaboración y de su relación con las propiedades no químicas y con la calidad del café, son discutidas y ciertas lagunas demostradas. Nuestro conocimiento químico no basta para apreciar la calidad del café ni para dirigir el proceso de fabricación adecuadamente. Al lado de las propiedades químicas, en un futuro, deberán considerarse las condiciones morfológicas y físicas. Sin embargo, una investigación empírica puede darnos más rápidamente beneficios prácticos que la investigación analítica-causal. Sin embargo, los progresos esenciales resultarán en es

pecial de la cooperación de la ciencia y tecnología.

STREULI H., The present state of Coffee Chemistry. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

The most important of our present knowledge about the chemical composition of coffee, its changes during the storage and processing and its relations to non-chemical properties and to the quality of coffee are discussed and some gaps revealed. Our chemical knowledge itself is not sufficient for controlling the evaluation and the processing of coffee. In addition to chemical properties morphological and physical conditions have to be considered. Even so an empiric approach may bring quicker practical benefit than analytical search for cause and effect. However, most satisfactory progress will be made by close cooperation of technology and science.

STREULI H., Der heutige Stand der Kaffeechemie. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Die wichtigsten unserer heutigen Kenntnisse von der chemischen Zusammensetzung des Kaffees, von ihren Veränderungen während der Lagerung und Verarbeitung und von ihren Beziehungen zu nicht-chemischen Eigenschaften und zur Qualität des Kaffees werden diskutiert und gewisse Lücken aufgezeigt. Unser chemisches Wissen reicht allein nicht aus, um die Auswahl und die Verarbeitung des Kaffees zielgerecht zu steuern. Neben den chemischen Eigenschaften sollten künftig vermehrt auch morphologische und physikalische Bedingungen in die Untersuchung einbezogen werden. Selbst dann mag die empirisch vorgehende technische Forschung zumindest kurzfristig grösseren praktischen Nutzen bringen als die analytisch-kausal ausgerichtete wissenschaftliche Forschung. Wesentliche Fortschritte sind aber insbesondere durch enges Zusammenwirken der beiden Forschungsrichtungen zu erwarten.

DISKUSSION

H.V. de AMORIM : I would like to know, if you Dr. Streuli compared the electrophoretic patterns of proteins between Arabica and Robusta green coffees?

H. STREULI : Habe ich Sie richtig verstanden? Sie fragen nach den chemischen Unterschiede von Robusta und Arabica? Das gesamte Eiweiss aus dem Kjeldjahlstickstoff berechnet, zeigt praktisch keinen Unterschied. Über einzelne Eiweissfraktionen haben CENTI-GROSSI und Mitarbeiter nur über den Arabikakaffee gearbeitet, doch es waren auch einige Proben von Robustakaffee dabei. Berichtet an den Albuminfraktionen waren zumindest, aus den Kurven zu erkennen, keinerlei Unterschiede abzulesen. Es ist aber ausgeschlossen, dass solche Unterschiede noch entdeckt werden. CENTI-GROSSI und Mitarbeiter haben sich auf die Albuminfraktionen, die

wasserlöslichen Eiweissstoffe beschränkt. Es ist durchaus möglich, dass sich die Proteine verschieden verhalten. Gerade in den Proteinen würde man ja sortenspezifische Unterschiede erwarten.

D. REYMOND : Avez-vous aussi effectué une analyse thermique différentielle sur la torréfaction du café vert moulu? Si tel est le cas, avez vous aussi observé une réaction exothermique?

H. STREULI : Non, malheureusement pas. C'est un travail que j'ai toujours voulu faire. Sous atmosphère d'azote, mais on devrait exactement faire cela. Je dois signaler que cette investigation qui a été effectuée dans le laboratoire d'un mes amis, pas moi-même qui ai fourni ce Santos bien défini, a coûté assez cher. C'est une des raisons pour laquelle nous n'avons pas poursuivi cette étude, mais c'est une observation très juste.

J.C. VINCENT : Je voudrai vous demander sur quels éléments vous vous basez pour ne pas constater les différences dans le café préparé par voie humide et par voie sèche, WOTTON nous avait déjà démontré qu'il y avait quand même des différences notamment pertes en matière sèche, lorsqu'on prépare par voie humide. D'autre part, on constate des différences assez importantes dans la qualité organoléptique selon que les cafés sont préparés par voie humide et d'autre part lorsque on a une préparation par voie humide dont on constate dans la cuve de fermentation énormément de produits qui ont subi un phénomène d'osmose, c'est à dire que les eaux contiennent beaucoup d'impuretés. Je voudrais donc savoir sur quels éléments vous vous basez pour affirmer qu'il n'y a pas de différences.

H. STREULI : Je me base surtout sur les travaux publiés par Mlle. Chassevent, qui selon ce que je sais, n'a pas trouvé des différences chimiques, déterminées et bien définies entre voie humide et voie sèche. Est-ce que je me trompe, Mlle. Chassevent?

F. CHASSEVENT : Je n'ai pas trouvé des différences ce qui concerne l'éthanol, l'acide chlorogénique, caféine et trigonelline. J'ai pas étudié le reste, mais nous avons déterminé des différences systématiques en ce qui concerne la qualité organoléptique, une amélioration du café préparé par voie humide.

R.E. KAISER : Ein einziger Stoff in einer ausserordentlich niedrigen Konzentration im Kaffeewasser verändert den Geschmack vom Kaffee so enorm, dass man diese grosse Wirkung nicht für möglich halten würde. Konkret handelt es sich um Monosterol. Ich habe aber Ihre Ausführungen entnommen, dass Sie der Untersuchung dieser Einzelstoffe als entscheidenden Einfluss auf den Geschmack, keine allzu grosse Chance mehr geben. Ist das nicht vielleicht ein zu hartes Urteil, wenn man unberücksichtigt lässt, dass enorm niedrige Spuren, enorm hohe Wirkungen haben können?

H. STREULI : Ich danke für diese Frage, da sie mir Gelegenheit gibt eine vielleicht missverständliche Ausführung richtig zu stellen. Was die mengenmässig wichtigen Stoffe betrifft, ist nicht mehr wesentliches rauszuholen. Aber was die bedeutungsmässigen Stoffe betrifft, da ist noch das Feld unabsehbar, wenn die Schwierigkeit darin liegt, dass auch bedeutungsmässige Stoffe aus Bilanzversuchen erkannt werden können. Und Bilanzversuche bei Differenzen wo schon in der Differenz selbst derartige Fehler stecken können, sind schon von vornherein mit sehr grossen Unsicherheiten behaftet.

G.V. ODELL : Have the changes in free aminoacids concentration and monosaccharides been established for coffee before and after roasting?

H. STREULI : Yes, there were investigations on monosaccharides and aminoacids during roasting, as well as there were investigations on the flavours produced by roasting of mixtures, of free aminoacids and monosaccharides. But from the changes you do not see very much, because these are things you would expect, you would not only expect with coffee, you would expect with cereals and everything you roast that the monosaccharides and aminoacids are going down. And exactly with respect to these models, investigations mixing monosaccharides and other substances with tri-aminoacids of different types. Where sometimes so called "coffee flavour like" substances have been found. I really ask myself how coffee-like these products are. I ask myself out of my own experience. You are very much inclined, when you are looking for coffee flavours that you find some just by taste. But something that is really quite extraordinary is according to my opinion, is that coffee flavour is really something quite unique, and you find it in a home made coffee brew and you will not find it in an instant coffee. Let us say a particular coffee flavour which you just can not miss and which is not given to you by any coffee substitute you can name. So although, a lot of coffee substitute-like, chicoree and a lot of others are very much coffee like, may be more coffee like than mixtures roasted out of monosaccharides and amino acids. They had not, according to my opinion, the typical coffee flavour, which only a true coffee brew can give you. But I am very interested in discussions about this point.

E. MOHR : Aus Ihren Ausführungen konnte man entnehmen, dass eine Tasse Kaffee nach dem Haushaltsaufguss sich vom Industrie-Extrakt durch das Fehlen von Mono- und Oligosacchariden unterscheidet. Dieses Unterscheidungsmerkmal bleibt auch bestehen, wenn der Industrieaufguss bei 100°C und nur 28% Ausbeute hergestellt wird. Dieses neue Erkenntnis zwingt uns dazu unsere Extraktionstechniken zu überdenken und eventuell auch in Erwägung zu ziehen, andere Extraktionsmittel ausser Wasser für die Herstellung von industriellem Kaffee-Extrakt hinzuziehen. Wenn wir nun die Wahl haben, entweder nur Wasser für die Extraktion zu verwenden, dann

werden wir Veränderungen der Zusammensetzung in Kauf nehmen zu müssen oder wir lassen zusätzlich zum Wasser andere Extraktionsmittel zu nehmen. Was würden Sie vorziehen?

H. STREULI : Das ist ein wichtiger Punkt bei der Formulierung des Forschungsziels. Wenn Sie mich fragen, so möchte ich annehmen, dass das Ziel wichtiger ist als der Weg. Wir müssen etwas erhalten was geschmacklich, geruchlich, dem küchenmässigen Aufguss gleich kommt, ganz gleichgültig auf welche Art wir dies tun. Aber, vielleicht darf ich hier auf einige eigene Erfahrungen zurückgreifen. Wir haben beispielweise mit nach vorheriger Extraktion der Fettstoffe mit Pentan den fettfreien Rückstand der immer noch ein ausgezeichnetes Getränk ergibt, mit absolutem Methanol extrahiert, um mögliche chemische Veränderungen durch Wasser abzuschliessen und es scheint, dass in diesem Methanolaufguss ganz wesentliche Bitterstofffraktionen mitübergehen. Natürlich versuchten wir dann diese Bitterstoffe zu extrahieren, bis zu einem gewissen Moment der Konzentration. Wir wollten das Methanol weghaben, um den Bitterstoff in wässriger Phase mit dem Mund zu probieren, aber plötzlich war der Bitterstoff weg. Nach dem Liophilisieren war der Bitterstoff weg. Und hier ist also sicher ein Weg offen mit anderen Lösungsmitteln vorzugehen, aber es scheint ein dornenvoller Weg zu sein.

O. VITZTHUM : Ich habe noch eine kurze Anmerkung zur Kompliziertheit des flüchtigen Kaffee-Aromas. Wir haben ein Kaffee-Aromakondensat an einem preparativen Gaschromatographen aufgetrennt und mit Sniffingboard die einzelnen Komponenten gerochen und festgestellt. Wir haben 65 verschiedene Gerüche gefunden, da

runter grassig, mohrrübenartig, popkornartig, blumenkohlartig, malzig, verbrannt, faulig, rauchig. Aber keinen typischen Kaffeegeruch. Wir haben darunter integral in einer Kühlfalle das Kondensat wieder aufgefangen und siehe da, es trat wieder der richtige Kaffeegeruch auf. Ich wollte das nur kurz anmerken.

H. STREULI : Ich danke sehr für diesen hochinteressanten Hinweis. Ich hoffe nur, dass Sie vielleicht diese Arbeit nicht später publizieren, denn nur wenn wir solche Bausteine zusammensetzen, werden wir einmal zur Lösung dieser schwierigen Probleme kommen.

G.W. SANDERSON : On one of your slides where you gave an analysis for regular coffees and instant coffees the brews. You have really significant quantities of substances labelled "apparent carbohydrates and apparent proteins". I assume not very much is known about these, but are they identified as carbohydrates and as proteins. Are they divided entirely from these substances respectively?

H. STREULI : Yes, most simple answer are the apparent proteins. This is just related out of Kjeldahl nitrogen, but it is by no means sure that this is really in a form of proteins in the coffee. The carbohydrates have been found after extensive hydrolysis, with hydrochloric acid. For different and with different temperatures. And certainly also these carbohydrates fractions are not necessarily in the product in form of true polysaccharides but may be as tails on much longer and more complicated molecules. And because they had been found just by hydrolysis I called them "apparent carbohydrates".

NANOSPURENANALYTIK AN KAFFEEAROMA DURCH TIEFTEMPERATUR GAS CHROMATOGRAPHIE

R.E. Kaiser
Institut für Chromatographie
D-6702 Bad Dürkheim
Alemania



Rudolf E. Kaiser

Eine befriedigend umfassende Korrelation zwischen Geruch und Geschmack von Kaffeeprodukten einerseits und den bisherigen Resultaten analytischer Einzelmethoden andererseits steht offensichtlich noch aus, obwohl höchst interessante Arbeiten vorliegen.

Aus Resultaten der Umwelt-Chromatographie, die sich u. a. mit der Qualität von Luft und Wasser beschäftigt, folgt: signifikante Wirkungen auf Geruch und Geschmack treten bereits ab Konzentrationen spezifischer Wirkstoffe von unterhalb $10^{-10}\%$ auf. Geruchsbeeinflussung durch Wirkstoffe wird bereits bei Mengenverhältnissen spezifischer zu unspezifischer Substanzen kleiner als $1:10^6$ gefunden; Ausgangsraten von weit weniger als 10^{-12}g/s/g flüchtiger Stoff aus unflüchtiger Matrix führen zu positiven Befunden.

Legt man diese Daten auf das sehr komplexe Gebiet des Kaffeearomas um, dann sind die genannten Korrelations-schwierigkeiten verständlich. Es ist daher naheliegend,

Methoden und Bewertungsverfahren der für die Umweltanalytik entwickelten Nanospuren-Tiefemperatur-GC auf das Kaffeearomaproblem anzuwenden.

Die spezifisch direkt anreichernden, mehrdimensional trennenden und spezifisch nachweisenden Methoden können zur Güterkontrolle, Produktionsoptimierung und Gemischoptimierung - zumindest für die Bewertung der flüchtigen Anteile des Kaffeearomas - nützlich sein. Grundlagen, Verfahren und erste noch einfache Anwendungsbeispiele werden diskutiert und vorgestellt.

Geschmack und Geruch bei Genussmitteln wie Tee, Wein, Zigarettenrauch und eben auch Kaffee sind das Resultat der Kombinationswirkung von Vielstoffsystemen. Das gilt z.B. auch für den Apfelgeruch. Man weiß inzwischen, dass hierbei spezifisch wirkende Stoffe additiv und auslöschend wirken.

Der Verdacht, dass eine synergetische Wirkung darüber hinaus mit bestimmter Stoffgruppierung von der Einzelkonzentration her aber auch multiplikativ und sogar potenzierend sein kann, wurde durch immer mehr Beispiele von Resultaten aus der Umweltanalytik erhärtet. Es ist sogar begründet anzunehmen, dass die Sinnesempfindung Geschmack/Geruch höchst spezifisch auf das Vorhandensein bestimmter Mengenverhältnisse sogar geometrisch isomere Verbindungen anspricht in der Weise, dass oberhalb und unterhalb eines ganz bestimmten Mengenverhältnisses kleiner oder eine jeweils ganz andersartige Empfindung zustandekommt. Für die Analytik der stofflichen Basis von Geschmack und Geruch kommt es damit auf eine höchst sorgfältige, bis in die Aufklärung der Isomere und der tatsächlichen absoluten und relativen Konzentration der spezifisch wirksamen Stoffe in einem Konzentrationsbereich an, der direkter Analytik noch nicht zugänglich ist. Welche enorme Bedeutung das bei der richtigen Probenahme hat, kann nicht deutlich genug betont werden, nachdem die minutenschnellen Änderungen der Geschmacksbeurteilung bei Kaffeeallgemein bekannt sind.

Die geschmacks- und geruchsspezifisch wirkenden Stoffe werden durch die Angabe von Geruchs- und Geschmacksschwellenwerten gekennzeichnet. Abgesehen davon, dass solche Daten die Synergismen nicht berücksichtigen, wo nach enorme multiplikative oder auslöschende Wirkungen eintreten, liegen diese Schwellenwerte mit zunehmender Kenntniss über das Verhalten hochverdünnter Lösungen, ihrer Probenahmeschwierigkeit und den analytischen Möglichkeiten von Jahr zu Jahr bei immer niedrigeren Werten.

Seitdem weiss man, dass z.B. wässrige Lösungen wirksamer Stoffe sekundenschnell durch Wandsorption und Oxidation verfälscht werden - wenn z.B. zwecks Homogenisierung einfach durch Raumtemperatur gerührt werden muss - und seitdem man weiss, dass sogar so relativ hochkonzentrierte Mischungen wie Aethylmerkaptan in Luft bei 10^{-8} Massenprozent Konzentration noch viele Stunden lang eine sonst höchst saubere Glasleitung durchströmen müssen, ehe am Ende einer drei Meter langen Leitung mit 2mm lichter Weite bei 2000 ml/h Fluss die Mischung unverfälscht bleibt, ist man mit quantitativen Angaben über Schwellenwerte vorsichtiger geworden oder sollte bei der Uebernahme solcher Werte für eigene Arbeiten sehr kritisch sein, sofern nicht eine wirklich erschöpfende Diskussion der systematischen Fehler den Daten beigegeben ist. Die alten und eine ganze Reihe neuer Schwellenwerte sind viel zu hoch.

Heute gilt, dass zahlreiche Geruchsschwellen hochwirksamer Stoffe nicht unter 10^{-9} Massen-% Konzentration in reiner Luft liegen. Bei 10^{-20} Massen-% sollte die theoretische Grenze einer Geruchsempfindung liegen. Bestimmte Wirkstoffe aus dem Geruchsspektrum einer Intensivtierhaltung (Huhn, Schwein) sollen Schwellenwerte haben, die bei 10^{-18} Individualekonzentration liegen.

Geschmacksschwellenwerte liegen sicher unter 10^{-8} Massen % Individualkonzentration, nimmt man die hochspezifischen Stoffe als Beispiel.

Daraus folgt: Um Geschmacks- und Geruchsstoffe analytisch zu erfassen ist Nanospurenanalytik nötig:

Nano: 10^{-9}

Im Bereich von 10^{-9} % Einzelkonzentration kann die Zahl der Einzelstoffe, zumindest bei Naturstoffgemischen, im gleichen Konzentrationsbereich zwischen theoretisch 10^{11} und praktisch sicher oberhalb 10^5 Individuen liegen. Das erklärt schlagartig die enormen Schwierigkeiten in diesem Fachgebiet: 10^5 Stoffe voneinander getrennt zu erfassen und auf ihre individuelle oder synergetische Wirkung im Sinne von Geschmack und Geruch sicher zu prüfen geht auch bei Anwendung höchst moderner Analytik und Datenerfassung über die Grenzen der Methodik von 1973 hinaus. Die bisher bekannten 400 Einzelindividuen im Kaffee Aroma sind so gesehen eine zwar bewundernswerte, aber immer noch höchst bescheidene Anfangsleistung im Verhältnis zur noch zu bewältigenden Arbeit.

Nun interessieren aber nur die wirksamen Stoffe, jene, welche einzeln oder gemeinsam den niedrigsten Geruchs- und Geschmacksschwellenwerte besitzen oder einen durchschlagenden Effekt in der Stoffgemisheit bewirken. Nur, weil wir bislang noch keine integralen Detektoren besitzen, die geschmacksäquivalent oder geruchssäquivalent sind wir gezwungen, den höchst unbefriedigenden Umweg über die Aromazerlegung in Individuen zu gehen obwohl wir wissen, dass insbesondere beim Kaffee Aroma die synergetische Wirkung erfassbar, sofern ein integraler Detektor halbwegs quantitative Daten liefert. Derzeit ist dazu die menschliche Identifikation und Bewertung durch Nase und Gaumen unabdingbar.

Trotzdem: da wir analytisch nur den Weg über die Stoffzerlegung verfügbar haben, kommt es sowohl auf die totale Zerlegung bis in Isomere als auch auf die jeweils exakte quantitative Erfassung an. Beides: die totale Zerlegung (bei uU mehr als 10^5 Wirkstoffen) wie die quantitative Erfassung im Bereich bis 10^{-9} Massen% erfordert neue analytische Techniken.

Auch von einer anderen Seite her ist das Problem schwierig: Schlussfolgerungen aus den analytischen Daten, alle Korrelationen mit der Biologie, Chemie und Technologie des Kaffees können nur so richtig und vollständig sein, wie richtig und vollständig die analytische Fragestellung die Probenahme Probenbehandlung Trennung/Detektion Auswertung und Interpretation ist.

Der dabei unvermeidbare systematische und statistische

Fehler kann dominierend und somit bestimmend für den Ausschluss bestimmter Methoden sein.

Unter den vielen möglichen Analysemethoden ist die

Gas-Chromatographie	GC
Flüssig-Säulenchromatographie	LC
Dünnschicht-Chromatographie	DC

nur bei Kombination von mehr als einem Trennsystem und/oder bei kombinierter Anwendung untereinander in der Lage, das Trennproblem zu lösen. Die Identifikation bekannter und die Aufklärung unbekannter Strukturen im 10^{-9} % Bereich ist derzeit unmöglich.

Jedoch bietet die chromatographische Anreicherung, bei welcher Anreicherungsfaktoren von 1 : 10^6 bis (in Extremfällen) 1 : 10^{10} erreichbar sind, sehr wohl die geforderten Möglichkeiten durch direkte Kopplung mit der

Massenspektrometrie	MS
Infrarotspektroskopie	IR
Kernresonanzspektroskopie	NMR

insbesondere durch Computeranwendung, wobei z.B. noch 10^{-9} Gramm eines Stoffes ein interpretierbares Infrarotspektrum und - (in einfachen Fällen) - noch 10^{11} Gramm eines Stoffes ein massenspektrometrisches Identifikation, nicht aber eine Strukturaufklärung mit ausreichender Sicherheit bieten.

Aus der Vielfalt der Möglichkeiten, die alle mehr oder weniger intensiv, in der Regel aber durch Kombination angewendet wurden, wird im folgenden über die tief temperaturprogrammierte Gas-Chromatographie berichtet.

BESCHREIBUNG DER METHODE

Probennahme

Es wurde Kaffeetrocknenpulver sekundenschnell aus einer versiegelten Flasche entnommen und in 10 ml Glasbehälter gefüllt (1 Gramm), welche mit teflonisierter Silikonkammkappe druckfest verschlossen und unter Stickstoff bei Raumtemperatur gesetzt wurden.

Kaffeebohnen

Frisch gemahlene Bohnenpulver (unmittelbar nach der Mahlung); je ein Gramm wurden auf gleiche Weise in 10 ml Glasbehälter gebracht. Auf 20°C rasch heruntergekühlte wässrige Kaffeelösungen der Normkonzentration wurden in einen ähnlichen, jedoch im Volumen auf 100 ml vergrößerten Gefäß unter Stickstoff verschlossen aufbewahrt und unmittelbar nach dem Abfüllen analysiert. Aus jeder dieser Probenbehälter wurden die bei 20°C innerhalb von 2 bis 10 Minuten mit Reinstickstoff ausgasbaren flüchtigen Aromaanteile in eine tiefgekühlte Trennsäule transferiert, on-line, ohne Zwischenaufenthalt.

APPARATUR

Als Gas-Chromatograph wurde ein Becker-Packard GC Modell 419 mit Tieftemperatureinheit eingesetzt. Als Kühlmittel diente flüssiger Stickstoff. Als Trennsäule 5% Siliconöl DC 200, 2 mm lichte Weite, 4mm Länge Chromosorb W - HMDS eingesetzt. Detektor war ein Flammenionisationsdetektor mit Absolutstromverstärker. Die Auswertung erfolgte durch Integration des vom 10mV Schreiber registrierten Gas-Chromatogramms.

TRENNBEDINGUNGEN

Isotherme Anreicherung bei -80°C 2 bis 10 Minuten.

Trennung: temperaturprogrammiert von -80 bis -150°C , mit 7 bis $10^{\circ}/\text{min}$. Heizrate.

Die Versuche sind als Vorversuche anzusehen. Weder wurden die nach der Statistik nötigen Probennahmbedingungen, noch optimale Mahlbedingungen gewählt. Es interessiert lediglich der Anreicherungseffekt durch Gaselution bei 20°C direkt auf die tiefgekühlte Säule.

Auch wurden nicht optimale Trennbedingungen gesucht. An sich wäre die pneumatische Trennsäulenumschaltung von der unpolaren Silikonsäule als Vortrennsystem auf mittel- und hochpolare Nachtrennsäulen bei peakweisen "cutten" nach DEANS (1) der sinnvolle nächste Schritt gewesen. Die quantitative Auswertung erfolgte nach dem eichfreien Verfahren der Umwelt-Chromatographie wie folgt:

FID - Detektorfunktion:

$$I = q_a \cdot \frac{E}{t_a} \quad (\text{Ampere}) \quad 1$$

$$E = \frac{i \cdot t_a}{q_a} \quad (\text{Gramm}) \quad 2$$

i = Ionenstrom des Flammenionisationsdetektors in Ampere.

q_a = stoffspezifische Detektorempfindlichkeit für den Stoff a in Coulomb/Gramm (kann bei Kenntnis der Struktur berechnet werden (KAISER (2))).

E = Substanzfluss der Substanz a in Gramm pro Sekunde, wobei ein Ionenstrom von i Ampere erzeugt wird.

$i \cdot t_a$ = Integral des Signals, gemessen aus der Peakhöhe in Ampere und der Peakbreite in halber Höhe in t_a Sekunden (richtiger ist, dass vollständige Integral mittels Integrator zu erfassen, in Coulomb auszu drucken und den Wert nach Beziehung 2 als Gramm der Komponente a zu erfassen. q liegt bei einem optimiert betriebenen Flammenionisationsdetektor bei 0.01 coulomb/g gesättigtem Kohlenwasserstoff. Aus einer wiederholten Gaselution der jeweils gleichen

Probe lässt sich vom differentiellen Wert aus einer Elution auf den Gesamtgehalt (mit Ausnahmen) schliessen: Eine Aromarate in g/s/g ist jedoch in je dem Falle erreichbar. Dies gilt für die Gasextraktion wässriger Lösungen allerdings nur begrenzt.

Der Nachweis, dass systematische Probenverfälschungen durch Wandsorption auszuschliessen sind, angemessene Konzentrationsabnahmen von Elution zu Elution bei Wiederholung ohne Probenerneuerung stattfinden und Komplexierung mit dem Wasser nicht erfolgt, ist für jede einzelne Substanz nötig (und möglich).

Da die wässrige Kaffeelösung in jedem Falle bei Gaselution mit Tauchung in störendem Masse schäumte, und magnetischer Rührung gearbeitet werden. Der Stoffübergang von der flüssigen Phase in die Gasphase erfolgt dabei mit einer voll ausreichenden Rate von etwa 10^{-6} g/min/cm² (KAISER (3)).

Das für die wässrige Lösung verwendete Wasser wurde im ausgekochten Zustand eingesetzt, da das frische Leitungswasser - trotzdem es aus Gebirgsquellen stammte mit störenden Mengen flüchtiger organischer Verunreinigungen aus den heute verwendeten Kunststoffleitungen verunreinigt war. Die Methode eignet sich somit auch hervorragend zur Erfassung von organischen flüchtigen Wasserverunreinigungen, deren immer katastrophaler werdende Konzentration in einigen Ländern den Kaffeegenuss wesentlich beeinträchtigt.

VORLAEUFIGE RESULTATE

Diskussion

Die Bilder stellen die Ergebnisse gegenüber. Der erwartete enorme Verlust flüchtiger Aromastoffe in Pulvern löslichen Kaffees ist deutlich und quantitativ messbar. Die rasche Veränderung der Aromastoffe auch unter Stickstoff, bei 20°C, allerdings an Tageslicht, ist nachweisbar. Die Einsatzbarkeit der Methode für die flüchtigen Aromastoffe steht ausser Zweifel. Die Resultate müssen durch Anwendung folgender Prinzipien schliesslich zu brauchbaren Korrelation führen:

1. Anwendung spezifischer Anreicherungssystemen, die anstelle unpolare Chromatographiefüllungen auf die Aufgabenstellung abgestimmte Sorptionssysteme besitzen, wobei man das Prinzip der Anreicherung im Temperaturgradientenrohr (KAISER (4)) anwendet. Hier sind 80 verschiedene Trägermaterialien und 200 verschiedene Trennflüssigkeiten in Kombination verfügbar.
2. Anwendung des Zwei- oder Mehrfachsäulensystems durch Peak-Cutten gemäss Bild 1.
3. Anwendung von mehr als einem spezifischen Detektor, wobei z.B. der neue Helium-Plasma-

Detektor von ARL (ARL (5)) durch hochspezifischen getrennten und gleichzeitigen Nachweis von C, H, N, S, Hal und anderen Elementen neben einem Massenspektrometer on-line der Glaskapillare eine optimale Nutzung heutiger Möglichkeiten darstellen würde.

Auf diese Weise wird die spezifische direkt on-line Anreicherung mit der spezifischen Multisäulentrennung und der spezifischen Multidetektor-Erfassung kombiniert. Diese Kombination erfasst jedes der Gas-Chromatographie zugängliche Stoffsystem, wengleich auch hier gleich unterstrichen werden soll: Der Aufwand ist enorm. Er erfordert Computereinsatz, wenn er kurzfristig und ökonomisch zur Erfolg führen muss. Der gleichzeitige Einsatz des menschlichen Detektionssystems ist notwendig aber nur sinnvoll, wenn z.B. der Nase oder dem Gaumen die MISCHUNG der getrennten Anteile zugeführt werden kann. Es ist die Mischung, welche den spezifischen Effekt erzeugt. Nur im Falle von Qualitätsfehlern grober Art kann die Individuenanalyse mit einer individuellen Beurteilung durch die menschlichen Sensoren korreliert zu Resultaten führen, die dann allerdings von sehr hoher Aussagekraft sein können. Schon diese Vorversuche bestätigen erneuert, was in der Fachliteratur hier und da erwähnt wird:

Kaffeearoma als Probe richtig zu nehmen, ist eine hohe Kunst. Die analytischen Resultate mit der menschlichen synergetischen Empfindung richtig zu korrelieren, erfordert noch viel Einzelarbeit. Beides jedoch ist nur sinnvoll unter dem Einsatz mathematischer Methoden zur kritischen Kontrolle auf systematische Fehler (z.B. KAISER (6)).

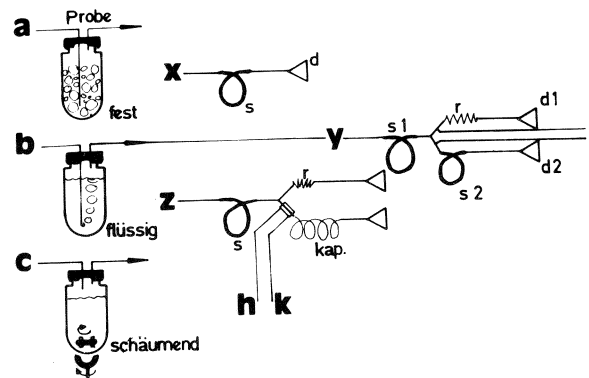


Abb. 1: anreichernde Probennahme. a) feste pulverige Probe; b) flüssige, nicht schäumende Probe; c) flüssige, schäumende Probe (Kaffeelösung). Reinstes Stickstoff strömt in eine einfache Säule s bei X und liefert das Resultat im Detektor d. Ein Doppelsäulensystem nach DEANS, wird in y verwendet. Bei z ist die Kopplung einer gepackten Säule mit einer Kapillare dargestellt; h und k sind Zuführungen heisser bzw kalter Gase zum Re-Konzentrieren der aus der Säule s tretenden Peaks im Sinne von Bild 2.

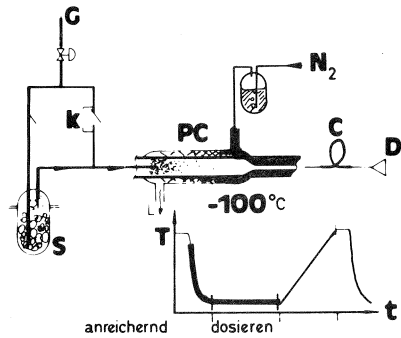


Abb. 2: Anreicherungen aus beliebigen Quellen im Temperaturgradientrohr. S = Probe, G = Trägergas, reinst, k = Kapillare, PC = Gradientenrohr, durch das mit flüssigem Stickstoff gekühltes Gas N₂ beim Kühlen oder heisse Luft bei L beim Eluieren streomt, C = Säule, D = Detektor.

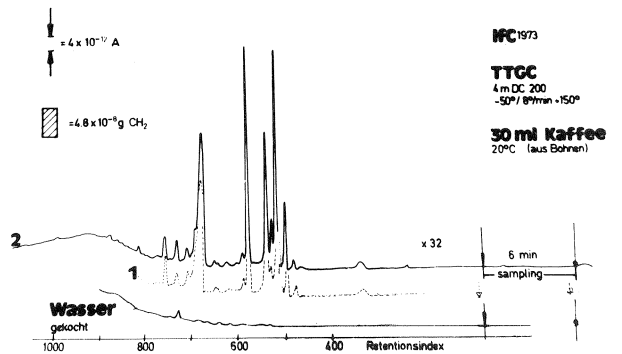


Abb. 6: Analyse des flüchtigen, durch Flammenionisationsdetektor bei 20 °C mit Stickstoff in 6 min., aus Kaffeelösung eluierbaren Aromaanteils in Vergleich zum dazu verwendeten Wasser (abgekocht). Aufnahme 1 und 2 sind Wiederholungen der gleichen Probe nach 30 min. Abstand ohne Erneuerung der Kaffeelösung.

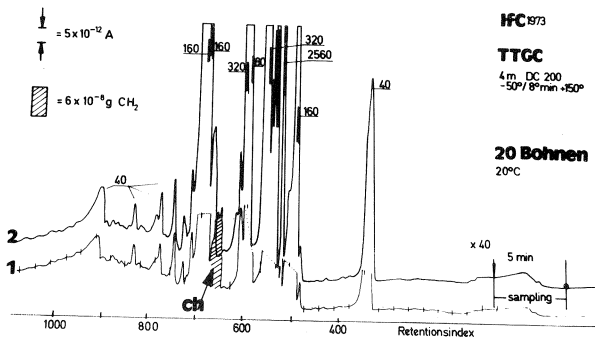


Abb. 3: Gas Chromatogramm des nach 5 min. Direktdosierung bei 20°C aus 20 gemahlene Bohnen mit Stickstoff eluierten Stoffe bis Retentionsindex 1000 auf Silikonel DC 200 bei temperaturprogrammierter Analyse von -50°C bis +150°C. Die kleine Fläche links gibt die Absolutmenge Substanz bei Empfindlichkeit 1 an, die Zahlen an den Peaks geben die Empfindlichkeitsabschwächungen a. Chromatogramm 1: unmittelbar nach dem Mahlen. Chromatogramm 2: ca 30 min. danach, wiederholte Elution der gleichen Probe. Bereits nach dieser Zeit sind Änderungen (siehe bei "ch") der Zusammensetzung feststellbar.

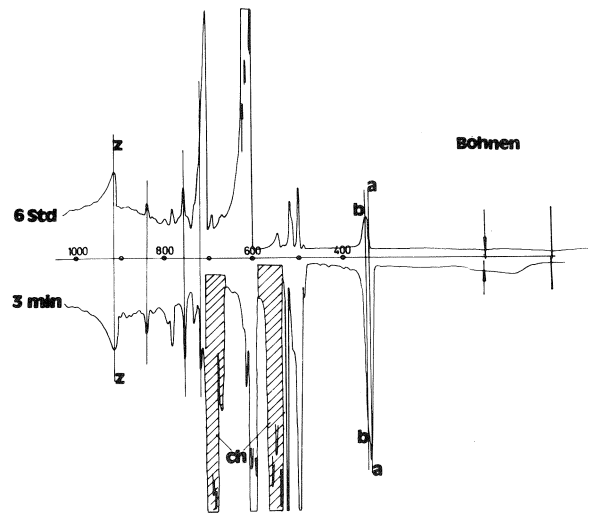


Abb. 7 und 8: Alterung von frisch gemahlene Bohnen bezüglich flüchtiger Aromastoffe (nach 3 min. und nach 6 Stunden seit dem Mahlen). Wiederholbarkeit der qualitativen und quantitativen Werte (siehe bei z) und Änderungen der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung (siehe bei a, b und im Bereich "ch"). Die Zahlen geben die Retentionsindexbereiche an. Danach werden mit der diskutierten Methode nur die Stoffe bis C₁₀ erfasst. Säule und Bedingungen wie im Text, bzw in den anderen Bildern angegeben.

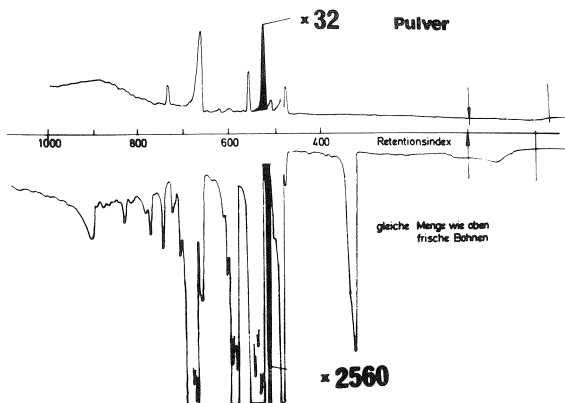


Abb. 4 und 5: Gegenüberstellung einer nach Abb. 3 ausgeführten GC-Analyse des flüchtigen Aromaanteils bei gleichen Probenmengen von Pulver-Kaffee (bekanntes frisches Markenprodukt) mit frisch gemahlene Bohnen unter sonst exakt gleichen Bedingungen; die Wiederholbarkeit der Analyse ist besser, als in Bild 3 erkennbar (Aufnahme 1 gegenüber der 30 min. älteren Probe 2.)

LITERATUR

1. DEANS D.R., A new technique for Heart Cutting in Gas Chromatography, *Chromatographia*, (1968) 1, 18-22.
2. KAISER R.E., *Chromatographie in der Gasphase*, Band 4: Quantitative Gas-Chromatographie (Hochschultaschenbuch Nr. 92/92a und Nr. 472/472a; Bibliographisches Institut AG, D-68 Mannheim, 2. Auflage (1969) 197-204.
3. KAISER R.E., Anreicherung und Nachweis flüchtiger organischer Spurenstoffe in Wasser, *Haus der*

- Technik Vortragsveröffentlichungen 283, Vulkan-Verlag Dr. W. Classen-Essen (1972), 13-16.
4. KAISER R.E., Temperature Gradient Tube Enriching Volatile Compounds Analytical Chemistry (1973) 45, 965-967.
 5. Helium-Plasma-Detektor der applied Research Laboratories D-6078 Neu-Isenburg - 1, Hans Böckler Strasse 7.
 6. KAISER R.E., Systematische Fehler in der Analyse Zeitschrift für Analytische Chemie (1971), 256, 1-6.

KAISER R.E. L'analyse de nanotracés dans l'arôme du café au moyen de la chromatographie en phase gazeuse à basse température. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

On n'a pas encore trouvé jusqu'à présent une corrélation entre l'odeur et l'arôme des produits de café et les résultats analytiques des méthodes individuelles, malgré qu'on ait publié des travaux du plus grand intérêt.

Les résultats de la chromatographie appliquée aux problèmes du milieu ambiant, par exemple à la qualité de l'eau et de l'air indiquent que des effets significatifs au niveau de l'odeur et de l'arôme ont lieu à des concentrations des substances spécifiques en dessous de $10^{-10}\%$.

Les effets des substances actives sur l'odeur sont remarquables dans des relations de quantités des substances spécifiques à substances non-spécifiques de $1 : 10^6$. Des vitesses d'émission de substances volatiles à partir d'une matrice non-volatile de 10^{-12} g/s/g ou moins produisent des réactions positives.

Si nous appliquons ces données au domaine de l'arôme du café, nous pourrions comprendre les difficultés de la corrélation que nous avons mentionnée. Il est intéressant d'appliquer au problème de l'arôme de café les méthodes et les bases d'évaluation développées pour l'analyse du milieu ambiant telle l'analyse de nanotracés par chromatographie à basse température.

Les méthodes d'enrichissement direct de séparation multidimensionnelle et de détection spécifique peuvent être employées pour le contrôle des marchandises, l'optimisation de la production, le développement des mélanges au moins pour l'évaluation des composants volatils de l'arôme de café, elles sont déjà applicables. Les bases, la méthodologie, et les premiers exemples simples d'application sont présentés.

KAISER R.E. Análisis de nanotrazas en el aroma de café por medio de cromatografía de gases a baja temperatura. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Una correlación satisfactoria entre olor y sabor de los productos de café y los resultados analíticos de métodos

individuales, no ha podido encontrarse hasta ahora, pese a que se hayan publicado trabajos altamente interesantes en este sentido.

De los resultados de cromatografía aplicada a los problemas del medio ambiente por ejemplo, a la calidad del agua y del aire, resulta: efectos significativos al nivel del olor y del sabor tienen lugar en concentraciones de sustancias por debajo de $10^{-10}\%$. Influencias sobre el olor por sustancias activas son notables en relaciones de cantidades de sustancias específicas a sustancias no específicas de $1 : 10^6$. Velocidades de emisión de sustancias volátiles a partir de una matriz no volátil menores de 10^{-12} g/s/g conllevan a reacciones positivas.

Si acomodamos estos datos al muy complejo campo del aroma del café, podremos entender las dificultades de correlación de que hemos hablado. Es por lo tanto interesante aplicar al problema del aroma del café los métodos y las bases de evaluación desarrolladas para el análisis de nanotrazas por cromatografía de gases a baja temperatura.

Los métodos específicos de enriquecimiento directo de separación multidimensional y de detección específica se podrían emplear para el control de las mercancías, la optimización de la producción y de las mezclas y por lo menos la evaluación de los componentes volátiles del aroma del café. Las bases, la metodología y los primeros ejemplos sencillos de aplicación son presentados.

KAISER R.E. Analysis of nanotracés in coffee aroma by the use of gas chromatography at low temperature. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

A satisfactory correlation between odor and aroma of coffee products and the analytical results of individual methods, has not yet been found, even though very interesting papers have been published.

The results of chromatography as applied to environmental problems, for example, to the quality of air and water, indicate that significant effects on odor and aroma take place in concentrations of specific substances at levels under $10^{-10}\%$.

The effects of active substances on odor are remarkable in ratios of specific to non-specific substances of $1:10^6$. Emission speeds of volatile substances from a non-volatile matrix of 10^{-12} g/s/g and less produce positive reactions.

If we apply these data to the complex field of coffee aroma, we are able to understand the difficulties of correlation which we mentioned before. It is interesting to apply to the problem of coffee aroma the methods and basis of evaluation developed for the environmental analysis such as the analysis of nanotracés by the use of chromatography at low temperature.

The specific methods of direct enrichment, of multidimensional separation and specific detection could be applied for the control of merchandises, the perfection of production and the development of mixtures and at least for the evaluation of volatile compounds of the coffee aroma. Basis, methodology and the first simple examples of application are being presented.

KAISER R.E. Nanospurenanalytik an Kaffeearoma durch Tieftemperatur-Gas-Chromatographie. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Eine befriedigend umfassende Korrelation zwischen Geruch und Geschmack von Kaffeeprodukten einerseits und den bisherigen Resultaten analytischer Einzelmethoden andererseits steht offensichtlich noch aus, obwohl höchst interessante Arbeiten vorliegen.

Aus Resultaten der Umwelt-Chromatographie, die sich u.a. mit der Qualität von Luft und Wasser beschäftigt folgt: signifikante Wirkungen auf Geruch und Geschmack treten bereits ab Konzentrationen spezifischer Wirkstoffe von unterhalb 10^{-10} % auf. Geruchsbeeinflussung durch Wirkstoffe wird bereits bei Mengenverhältnissen spezifischer zu unspezifischer Substanzen kleiner $1 : 10^6$ gefunden; Ausgangsraten von weit weniger als 10^{-12} g/s/g flüchtiger Stoffe aus unflüchtiger Matrix führen zu positiven Befunden.

Legt man diese Daten auf das sehr komplexe Gebiet des Kaffeearomas um, dann sind die genannten Korrelations-schwierigkeiten verständlich. Es ist daher naheliegend Methoden und Bewertungsgrundlagen der für die Umweltanalytik entwickelten Nanospuren-Tieftemperatur GC auf das Kaffeearomaproblem anzuwenden.

Die spezifisch direkt anreichernden, mehrdimensional trennenden und spezifisch nachzuweisenden Methoden könnten zur Güterkontrolle, Produktionsoptimierung und Gemischoptimierung zumindest für die Bewertung der flüchtigen Anteile des Kaffeearomas nützlich sein. Grundlagen, Verfahren und erste noch einfache Anwendungsbeispiele werden diskutiert und vorgestellt.

DISKUSSION

O. VITZTHUM: Sie sprachen von der dreidimensionalen Möglichkeit der Aufklärung. Das heisst, wenn ich richtig verstanden habe, würde man die Peaks wieder zurückgeben in ihr Auftrennsystem. Haben Sie damit schon praktische Erfahrungen gemacht?

R.E. KAISER: Ich möchte erst korrigieren. Die Peaks werden nicht wieder zurückgegeben. Die Peaks werden "life" im strömenden Zustand in ein anderes System geleitet und zwar nur ein Peak. Damit bin ich sicher, dass ich nicht in einem anderen Trennsystem eine neue Art anderer Ueberlappung erreiche. Es wird also "life" in das nächste System übergeben. Nun, wird auf diese

Art und Weise gesichert, dass ich nur einen sogenannten Peak rübergebracht habe, der ist aber breit. Gehe ich jetzt von einer gepackten Säule in eine Kapillare, muss ich ihn konzentrieren. Das mache ich mit Hilfe der gezeigten Temperaturfelder. Nun, auf Ihre Frage haben wir schon praktische Erfahrungen gemacht. Ich muss Ihnen sagen, alle analytischen Durchbruchserfolge in der letzten Zeit in Spurengbiet sind überhaupt nur so gegangen, also klare Antwort Ja, die Erfahrung ist die ohne geht es nicht.

J. WURZIGER: Ich möchte Ihnen keine Frage stellen, sondern ich möchte nur darauf aufmerksam machen, wenn wir uns jetzt über Kaffee unterhalten, dann geht es ja beim Kaffeearoma darum, dass der wesentliche Teil nicht flüchtig ist, sondern Wasserdampf flüchtig ist. Und wenn Sie jetzt mit einem Gasgemisch und auch die Lösung bewegen, kriegen Sie immer nur ein Teil der jetzt zu fällig herausnehmbar ist. Soweit ist es auch schwierig zu sagen: Ich beziehe wieder zurück auf Kaffee. Sie können sich nur auf das beziehen was Sie rein zufällig jetzt, unabhängig von den methodischen Dingen, bekommen. Am einfachsten ist da ja, das kennen Sie ja alle, wenn wir Kaffee normal erhitzen, gemahlene Kaffee, dann merken wir noch nicht viel vom Aroma. Wenn wir ihn aber feucht machen, dann haben wir das Aroma und das drückt sich ja eigentlich auch später in dem analytischen Teil aus, aber der hier zum Teil zum Ausdruck kommt, das bitte ich habe dabei zu bedenken.

R.E. KAISER: Darf ich dazu sagen. Es wird ja im Wasserdampf gesättigtem Bereich eluiert. Ich eluiere in Anwesenheit von soviel Wasser wie der Temperatur entspricht. Unsere Erfahrungen mit der Eluierbarkeit von grossen Molekülen aus wässrigen Lösungen besagen, dass z.B. Hexaklorbenzol mit dem Siedepunkt von 180°C bei 20°C quantitativ eluierbar ist. Was bei dieser Methode nicht erfasst wird sind alle jene Stoffe, welche mit Wasser Aquokomplexe bilden. Säuren z.B. werden nicht erfasst. Amine jedoch wohl, Ketone ohne Fehler. Selbstverständlich ist diese Methode der Anreicherung im strömenden System mit Hilfe von Gas, deswegen eine starke Begrenzung, weil ich damit nur die Stoffe erfasse, die sich eben mit Wasserdampf eluieren lassen. Aber Gott sei Dank, würde ich nämlich alle Stoffe auf eine Schlag eluieren, fürchte ich, dass man auch mit der dreidimensionalen Chromatographie nicht zu recht kommt, denn 10^6 Stoffe müssen wir wohl im Wirkkonzentrationsbereich erwarten, und wer von uns sollte ein Analysenbericht mit einer Million Namen lesen können. Wir vergessen in 10 Sekunden bereits 75% der vorher gelesenen Information.

R. RADTKE: Ich möchte gern eine Zusatzbemerkung zu Ihrem angeschnittenen Problem, der Geruchs- und Geschmacksbeeinflussung von Kaffee durch Polyethylene und andere Kunststoffe, machen. Ich gebe Ihnen recht, dass es sehr unerfreulich ist, und zu sehr grossen Qualitätsminderungen der Lebensmittel führt. Wenn das auftritt, ich möchte die Missverständnisse vorbeugen, dass etwa alle Polyethylene oder alle Polyesterole stinken. Ganz im

Gegenteil, es ist sowohl in Deutschland wie in Frankreich und in anderen EG Ländern und in Nordamerika möglich geruchsfrei, ich will jetzt nicht im wissenschaftlichen Sinne Null sagen, das wäre unwissenschaftlich aber geruchsfreie Kunststoffe zu produzieren, die auch dann für die Lebensmittelverpackung geeignet sind und z.B. in Deutschland muss es auch so sein, denn wir haben den Paragraphen 4B5, des Lebensmittelgesetzes, der die Geruchs- und Geschmacksfreiheit fordert. Wir haben in Nordamerika die "Food and Drug Administration" und wenn Sie so einen stinkenden Kunststoff, meine Herren Kaffeeverpacker, in die Hände kriegen, dann geben Sie ihn dem Produzenten wegen nicht Geeignung für Lebensmittelverpackung zurück ohne Geld dafür zu bezahlen.

R.E. KAISER : Ich möchte Ihnen zustimmen, aber ich möchte auf Eines hinweisen. Man hatte eine Zeitlang gehofft, dass Styropor-Becher den Vorteil haben, dass man sich nicht die Finger verbrennt, aber den Kaffee warm hält. Der Kaffee wird aber relativ heiss in diese Styropor-Becher gefüllt und dabei depolymerisiert Polyesterol und das Monosterol bringt dann die Probleme. Ich möchte aber sagen, dass in der Sorgfalt mit dem Umgang mit Kunststoffen im Zusammenhang mit Getränken noch so viel gesündigt wird, dass es ganz gut ist, wenn wir hochempfindliche Analysemethoden haben, mit denen wir den schwächeren Produkten den Weg versperren.

**COMBINED GAS CHROMATOGRAPHY-HIGH RESOLUTION MASS SPECTROMETRY
FOR IDENTIFICATION AND STRUCTURE ELUCIDATION OF ORGANIC
COMPOUNDS IN NATURAL PRODUCT RESEARCH**

J. Roboz
Mount Sinai School of Medicine
of the City University of New York
New York N.Y. 10029
U.S.A.



John Roboz

In 1969 von W. WALTER and H. WEIDEMANN published a paper entitled "Verbindungen des Kaffeearomas" listing 335 compounds positively identified in flavour fractions from coffee (1). About 80% of these were identified during the last few years with mass spectrometry playing a major role as the preferred tool for determining identity as well as structure. With the advent of commercially available combined gas chromatography-mass spectrometer-computer systems (both low and high resolution), the technique has gained virtually total acceptance in flavour research. The extent of recent applications is considerably larger than that indicated by the number of publications; for reasons that are easy to understand and appreciate, industrial laboratories do not wish to publicize their most important findings.

The objectives of this paper are to review the basic principles of the technique of combined gas chromatography mass spectrometry with emphasis on high resolution, and to describe how computers can help to acquire data and calculate results. A few selected general references covering both techniques and applications are listed at the end of the paper (2-6).

Mass spectrometers are ion optical devices which from gaseous ions from a sample, separate the ions according to their mass-to-charge (m/e) ratios by magnetic and electric fields, and measure the masses and intensities of each ionic species present. Accordingly (Fig.1), every mass spectrometer consists of 5 major functional elements

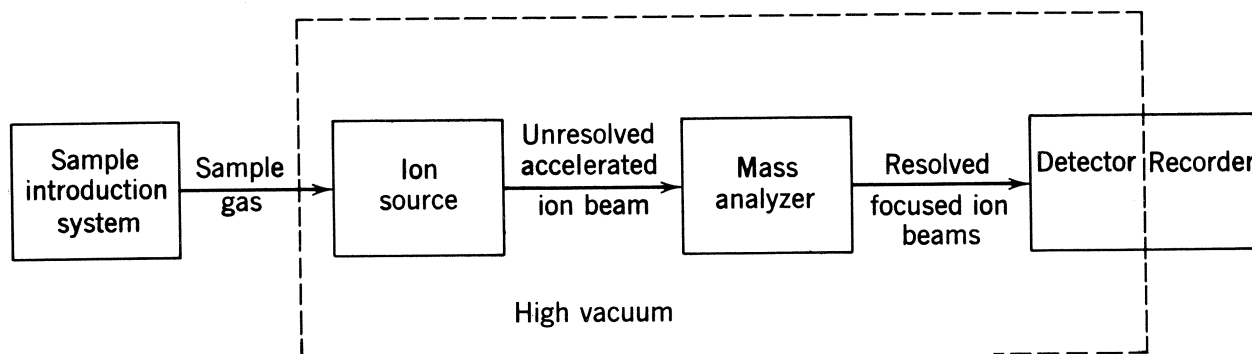


Fig. 1 Major components of mass spectrometer system.

- (i) the sample inlet system which produces vapors of the sample;
- (ii) the ion source, where a beam of ions representative of the sample is generated;
- (iii) the mass analyzer, in which separation is affected according to the m/e values of ions;
- (iv) the detector/recorder system, where the resolved ions are detected and their intensity is measured;
- (v) the vacuum system, which is needed to prevent interferences in all these processes by air or other molecules not involved in the analysis. The computer system, including a variety of accessories, is fast becoming an integral part of mass spectrometer systems.

The mass spectrum of a molecule shows the mass of the molecule, the masses of fragments from it, and the abundances of the masses. In the ion source (discussed later) the neutral molecules of the vaporized sample are bombarded by energetic electrons and as a result two basic types of positive ions are formed: molecular ion and fragment ions. The molecular ion (parent ion) is the unbroken molecule which became a positive ion because of the loss of an electron. Fragment ions result from cleavage of one or more bonds in the molecular ion. The array of fragments in the spectrum of a pure substance is referred to as the "fragmentation pattern" which consists of a tabulation of the detected masses together with their intensities; the latter is normalized with respect to the peak of highest intensity (base peak). The fragmentation processes caused by the collision of energy electrons with polyatomic molecules are considered to be a series of competing and consecutive unimolecular reactions, similar to the rate processes characterizing ordinary chemical reactions.

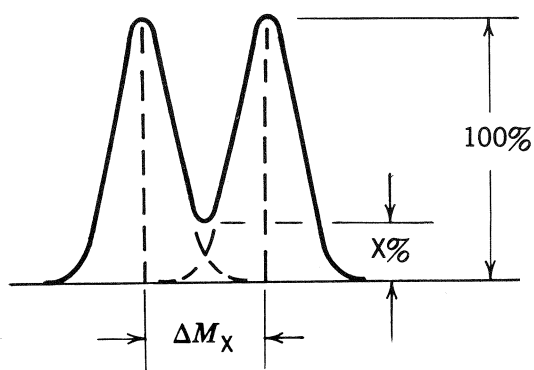
There are two basic ways to use mass spectrometry for the identification and structural elucidation of organic compounds. The first method is based on the facts that (a) the overwhelming majority of organic compounds is characterized by individual fragmentation patterns ("fingerprints") that are sufficiently different to permit differentiation; (b) patterns are remarkably constant as long as experimental conditions are unchanged. Thus, if an appropriate data library is established, "confirmation" of

identity becomes a relatively simple task. Patterns may be compared manually, or by computer. Presently there are some 20,000 compounds catalogued (7) and the number is rapidly increasing. For practical purposes, laboratories usually establish their own data libraries. Fragment ions, of course, represent building blocks that, if put together properly with the neutral fragments lost during ionization, reconstruct the structure of the original molecule. To work with fragmentation patterns one needs to know masses only to "unit mass" accuracy. Determination of unit masses is usually accomplished with low resolution instruments (resolution is defined later).

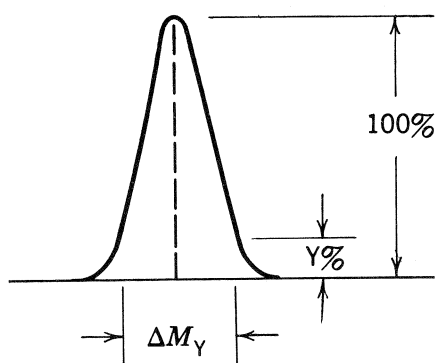
The second basic method of mass spectrometry utilizes the inherent capability of mass spectrometers to determine masses with high accuracy. If the mass of an ion is determined with sufficient accuracy, this also defines the elemental composition of the ion. For example: if a molecular weight is determined to be 88.049 ± 0.004 the molecular composition is either $C_4H_8O_2$ or $C_2H_6N_3$ (assuming no other heteroatoms present); the second possibility is quite unlikely. Of course, the molecular composition thus found may represent several compounds (see later), the problem, however, can be solved on the basis of fragmentation patterns. The masses of both molecular and fragment ions may be determined with high accuracy. "High mass accuracy" mass spectrometry is usually associated with high resolution the latter being a requirement to resolve the ion in question from others of nearly identical mass. Instruments capable of high resolution usually also have the capability to determine masses accurately.

The resolving power (resolution) of a mass spectrometer is a measure of its ability to separate and identify ions of slightly different masses. In qualitative analysis it is often adequate merely to establish the presence or absence of an ionic species without regard to the accuracy with which abundance can be determined. Resolution can be calculated based upon ion optical considerations or it may be measured. Resolution is defined in terms of the largest mass at which a given criterion is met. According to the "valley" definition (Fig. 2, upper part) resolution is measured as the highest mass at which two

adjacent peaks of equal height, differing in mass by one mass unit, exhibit a valley between the peaks not greater than certain percentage (e.g. 10% or 50%) of the peak height. When resolution is to be determined on the peak width basis using isolated peaks, ΔM becomes the width of the peak (in atomic mass units) at a preselected peak height level (Fig. 2, lower part).



$$R_x = \frac{M}{\Delta M_X}$$



$$R_y = \frac{M}{\Delta M_Y}$$

Fig. 2. "Valley" and "peak width" definitions of resolution.

It is emphasized that high resolution is needed not to separate and determine unit masses at the numerical value of the resolving power, but rather to separate peaks only a few millimass units apart (1 millimass equals 0.001 mass unit) at much lower nominal masses. For example, nominal resolution of 10,000 is needed to separate C_5H_5N (79.0422) from $^{13}C^{12}C_5H_6$ (79.0503). Low resolution levels of 600-1000, high resolution instruments operate at the 10,000-20,000 resolution level. It is vitally important to establish the maximum resolution needed for a given installation, since once a given ion optics is selected resolution cannot be increased at will. Also, pri-

ces appear to be proportional to required resolution.

A second important performance characteristic of mass spectrometers is sensitivity. Among the many possible ways to express sensitivity, most useful are the "absolute limit of detection" and "concentrational sensitivity". The former is defined as the minimum amount of sample, expressed in convenient units (e.g. micrograms/sample injected into gas chromatograph) that can be detected under given experimental conditions. It is obvious that the absolute limit of detection depends greatly whether the objective is to confirm the presence or absence of a compound on the basis of its known fragmentation pattern or to analyze an unknown. It is noted at this point that detection limits can be extended into the fractional nanogram level when the technique of mass fragmentography is employed. In this technique only preselected fragment ions of high abundance are detected (8).

Concentrational detection limit is the minimum concentration of the compound which can be detected in the matrix of another material. Units are usually parts by volume or weight of the constituent per million (or billion) parts of the matrix.

Sensitivity and resolution are approximately inversely proportional to each other. Sensitivity can often be increased at the expense of resolution if there is resolution to spare.

Table 1 lists minimum sample quantities required for various mass spectrometer inlet systems (inlets are discussed shortly). The column showing time intervals provides information about the speed with which the analysis must be accomplished, while the column showing sample profiles gives an idea about sample utilization. For example, with the probe type inlet system one has plenty of time to make an analysis, however, sample utilization is poor. In case of a packed gas chromatographic column, on the other hand, sample utilization may be quite good; with capillary column the utilization is even better.

Inlet system	Time, sec	Minimum sample, g ^a	Schematic sample profile
Standard batch	>10 ⁴	10 ⁻⁶	t → hr
Modified batch	10 ² -10 ³	10 ⁻⁹ to 10 ⁻¹⁰	Controlled by ^b valve
Probe	10 ² -10 ³	10 ⁻⁹ to 10 ⁻¹⁰	t → 10min ^c
Packed GC	30-100	10 ⁻⁷	t → 2 min
Packed GC + separator (10% enters MS)	10-40	10 ⁻⁹	t → 30 sec
Capillary GC (0.02 in.)		10 ⁻¹⁰	t → 30 sec
Capillary GC + separator		10 ⁻¹¹	t → 30 sec

^a Assumes 10⁻¹² g/sec as minimum requirement, molecular weight approximately 150.

^b Profile may be similar to that of standard batch or to that of probe, or a close combination.

^c Drops rapidly when sample depleted. Dotted lines indicate profiles for smaller samples.

Table 1. Performance of various inlet systems

Turning now to instrumentation, it must be noted immediately that the connection of a gas chromatograph to a mass spectrometer poses essentially similar problems regardless whether the mass spectrometer is of low or high resolution, although the ultimate performance will not be the same. After several years of developmental work, the technical problems of GC-MS interfacing are essentially solved, and all mass spectrometer manufacturers now offer complete instrument packages with guaranteed performance.

The main problem is the removal of the carrier gas, since gas chromatographs are pressure instruments while mass spectrometers demand a vacuum environment for operation. There are several types of enrichers (molecular separators), discussed in detail in McFADDEN's text (3). Currently, most popular is the "jet separator" which is based on the principle that different gases (i.e. the light helium gas and the much heavier organic sample pushed by the carrier) diffuse at different rates in an expanding supersonic jet stream. Helium is pumped away (at about 230°C), atmospheric pressure is reduced to about 10^{-4} torr, and the gas entering the ion source is considerably enriched with the sample of interest. Efficient separators have also been described utilizing effusion through sintered glass or stainless steel frits, and also such semipermeable membranes as teflon, palladium and silicone polymers. As mentioned already, commercial instrumentation including all "plumbing" (enricher, connecting tubes, heaters, etc) is now already available. Only a few years ago, interfacing had to be accomplished by the investigators, a most frustrating work.

In addition to the connection to the gas chromatograph modern instruments include several inlet systems (Fig. 3). These include a so-called "standard" inlet system, used for introducing the compound employed to establish the mass scale for the computer (perfluorokerosene, PFK, used most frequently), a "gas sample" and a "heated reservoir" inlets, the former for gaseous samples, the latter for liquid or solid samples, finally a "solid probe" sample. In all "reservoir" type inlets the objective is to fill a known volume (0.5 to 2.0 liters) with the vapors of the sample and introduce it into the ion source at a controlled rate via a small molecular leak. The direct sample inlet permits solid sample introduction directly into the ion source (via vacuum lock) permitting the analysis of microgram quantities of samples of low vapor pressure, since only 10^{-6} torr vapor pressure is needed under these conditions. Flavor components isolated in gas chromatographs anywhere may be collected and transferred for mass spectrometric analysis (probes may be cooled if needed). Among the many techniques described for gas chromatographic peak collection, the one employing a capillary tube filled with the column material appears most useful (9).

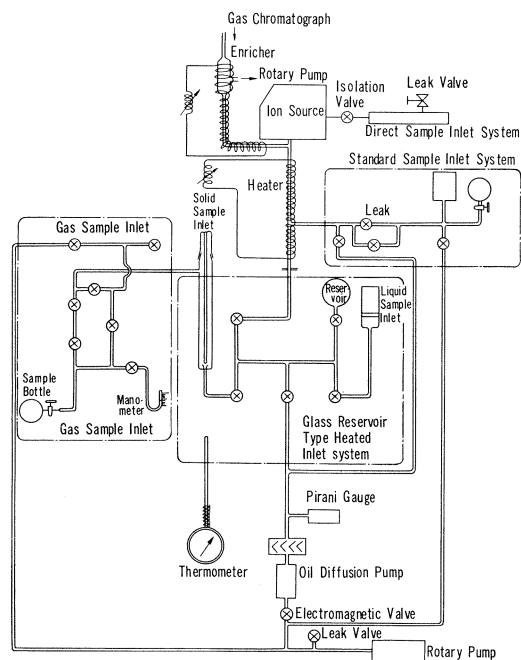


Fig. 3. Sample Introduction systems

The sample gas leaving the enricher, and also the compound used for mass calibration, enter the ion source under a vacuum of about 10^{-4} torr (Fig. 4). In the electron impact ion source, the gas is bombarded by energetic electrons (normally 75 V for good efficiency) emanating from a rhenium filament and accelerated through slits S_1 and S_2 . A weak magnetic field in the ion source forces the electrons to describe a spiral path (thus increasing residence time) on their way to the collector anode. The neutral gas molecules are ionized by the electron beam in the middle region of the ion source. The positive ions formed (both molecular ions and all types of fragment ions) are repelled by a weak positive voltage on the repeller plate and drawn out of the ion source. Next the ion beam is shaped into a pencil-like ribbon by ion optical means and is accelerated to several thousand volt energy.

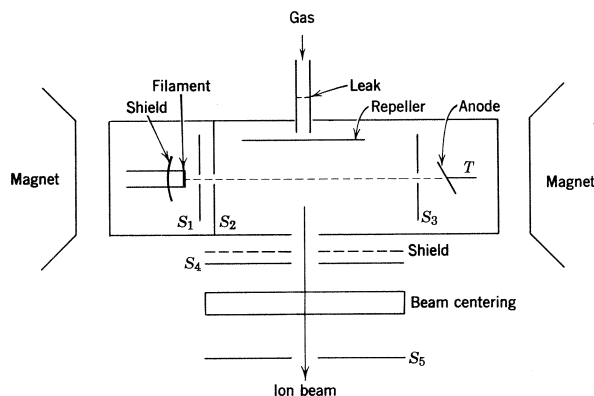


Fig. 4. Electron bombardment ion source

High resolution mass spectrometers usually employ a double focusing design (2) which involves a combination of an electrostatic and magnetic field. In double-focusing there is a simultaneous correction for both direction and velocity inhomogeneities of the ion beam. In the popular Mattauch-Herzog design (Fig. 5) a cylindrical electrostatic field with a rotation angle of 30° is combined with a 90° magnetic field. The voltage in the electrostatic field is 40-400 V.

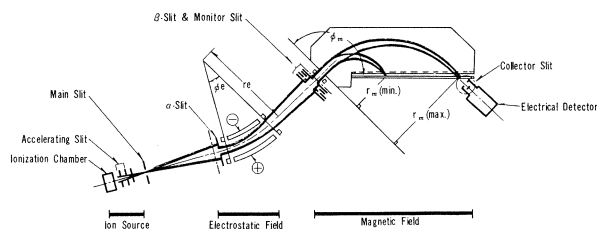


Fig. 5. Mattauch-Herzog type ion geometry

Ions of various mass describe paths of different radii in the magnetic field when the field is kept constant (Fig. 6). Thus, the entire mass spectrum is obtained simultaneously on an ion sensitive photoplate detector placed at an appropriate place. As an alternative, the magnetic field may be varied so as to focus one mass after another onto an electrical detector located at a specific point. The changing of the magnetic field is called scanning. Scanning must, of course, be completed during the period of the gas chromatographic peak, e.g. in 5 sec. In the photographic detection there is no scanning. In the Mattauch-Herzog design, photoplate detection is usually employed for high resolution measurements, while scanning is used for low resolution analysis. (It is noted that electrical detection may also be used for high resolution when the so-called peak matching technique is used to determine masses). With the photoplate technique, masses are determined from line positions using known mass lines from a mass marking compound for "bracketing" (Fig. 6).

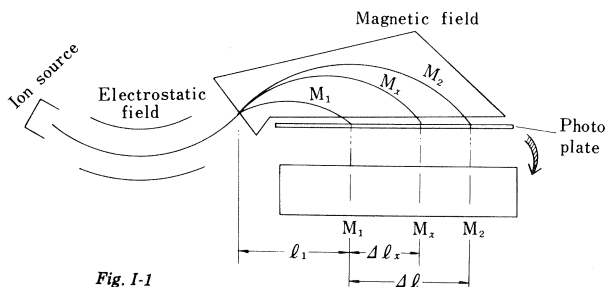


Fig. 1-1

Fig. 6. Mass determination of photoplates

Another type of high resolution ion optics that is currently popular is the Nier-Johnson geometry (2). Here a 90° electrostatic analyzer is followed by a 60° magnetic analyzer. This optics uses only electrical detection. The performance of the two designs is comparable although there are many investigators who prefer the photoplate detection because of its integrating capability.

Ion sensitive photoplates must be developed and evaluated by a densitometer (see later). In electrical detection, the ion beam hitting the collector is neutralized by an electron beam provided, through a high resistance resistor, from ground. The voltage drop across the resistor is amplified by means of electron multipliers for display on oscillographic recorders or for direct input into the computer.

The flow diagram of a combined gas chromatograph high resolution mass spectrometer computer system is shown in Fig. 7. A standard commercial gas chromatograph is interfaced with a Mattauch-Herzog type mass spectrometer via a jet-type separator. Helium is removed at the interface and the peak emerging from the gas chromatograph enter the mass spectrometer ion source. At the same time a mass calibration compound (perfluorokerosene, PFK) is also introduced. From this point the analysis is either performed at low resolution (about 1000) to yield an output on the electron multiplier the output of which, in turn, becomes the input for the on-line computer to give low resolution fragmentation patterns, or a photoplate is exposed which, in turn, is analyzed using a densitometer.

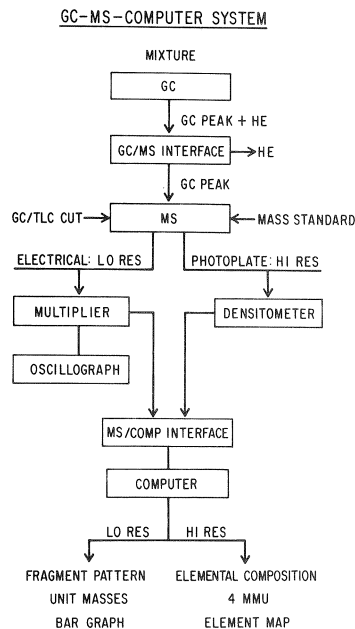


Fig. 7. Combined gas chromatograph-mass spectrometer-computer system

As mentioned already, the high resolution data on the ion sensitive photoplates consists of lines which have two properties: position and blackness. These are evaluated using a densitometer (microphotometer) the output of which is fed into the computer (Fig. 8). The photoplate is moved across a slit which is illuminated; a photomultiplier detects changes in light intensity. The data is fed into the computer which is programmed to utilize the PFK calibration points to determine the masses of the lines of the unknown compound (Fig.9).

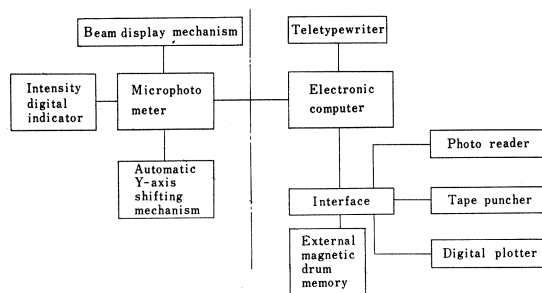


Fig. 8. Microphotometer connected to computer

Once the mass is determined, the computer also calculates possible molecular compositions corresponding to the mass found. Initial and limiting conditions (e.g. kind and number of heteroatoms, error in mass calculations, etc.) are communicated to the computer via the teletypewriter; conditions can easily be changed by the operator.

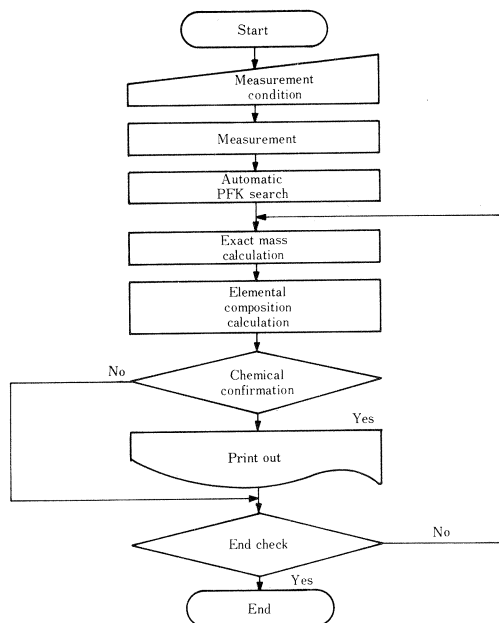


Fig. 9. Flow sheet for high resolution mass calculations

Both low and high resolution outputs of the mass spectrum of ethyl acetate are shown in Fig. 10. The low resolution output provides the "fingerprints". It shows that the molecular weight is at mass 88 and the fragment that is the most abundant (base peak, BS) is at mass 43. From the other fragments present one might put the molecule together. It is noted that the first column refer to the peak number (not important), the second column is mass to unit mass numbers, the third column is intensity relative to the base peak (taken as 100.0 decimal point is missing), the fourth column refers to accuracy of mass measurement (not important here), and the dotted lines provide a kind of bar graph of the results.

ETHYL ACETATE VIA GC 75 V

JOB = 5 START I

No.	MASS	INT%	DIFF	
8	28.0	196	-65	-----
9	29.0	432	-65	-----
14	39.0	96	-81	---
16	41.0	396	-85	-----
17	42.0	322	-87	-----
18	43.0	1000	-87	-----BS-----
19	44.0	61	-93	--
20	45.0	222	-93	-----
23	55.0	61	-107	--
24	56.0	325	-109	-----
25	57.0	609	-112	-----
26	58.0	51	-112	--
28	61.0	264	-117	-----
32	70.0	232	-132	-----
33	71.0	70	-133	--
34	73.0	96	-134	---
38	86.0	145	-157	-----
40	88.0	200	-157	-----

ETHYL ACETATE VIA GC 75 V

BUN = 5

No.	INT.	OBSVD	ERROR	C12	C13	H	N	O
4	15	88.0491	-3.3	4	-	8	-	2
			+2.0	2	-	6	3	0

Fig. 10. Computer output for low and high resolution mass spectra of ethyl acetate.

The lower part of Fig. 10 provides high resolution data on the molecular ion of ethyl acetate. The molecular compositions given show possibilities of carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen to yield the observed mass all within the error given (error is given in millimass units). Thus, if this was an unknown sample, the molecular composition would be easy to establish. Of course, high resolution calculations of this kind are made for all ions in the low resolution spectrum. While high resolution would establish the molecular formula easily for this compound (if it were an unknown), one would still need low resolution data to decide if the compound was ethyl acetate, methyl acetyl carbinol, or possibly *i*-butyric acid. On the basis of fragmentation patterns this choice should not be a problem. For example, the base peak in methyl acetyl carbinol is at m/e 45, etc.

Although combined gas chromatography-mass spectrometry is certainly one of the most powerful tool presently available, other instrumental techniques, particularly ultraviolet and infrared spectrometry, as well as proton magnetic resonance spectrometry should also be utilized. In 1962, 2-isobutyl-3-methoxy-pyrazine was identified by high resolution mass spectrometry in bell pepper aroma (10). The elucidation of the structure of this compound provided the basis for the detection and identification of several related compounds in coffee (11).

REFERENCES

1. WALTER W., and H. WEIDEMANN, *Z. Ernährungswissenschaft*, 9, 123 (1969).
2. ROBOZ J., *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation and Techniques*, Wiley Interscience.
3. McFADDEN W., *Techniques of Combined Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, 1973.
4. TERANISCHI R., HORNSTEIN J., ISSENBERG P. WICK E., *Flavor Research, Principles and Techniques*, Dekker, 1971, Chapters 5 and 6.
5. GIANTURCO M., in *Symp. on Foods: The Chemistry and Physiology of flavors*. Schultz P., and Day I., Editors AN Publishing, Westport, Conn. 1967, Chapter 20.
6. KOLOR M., *Flavor Components: In Biochemical Applications of Mass Spectrometry*, Waller G., editor, Wiley Interscience, 1972, Chapter 25.
7. *Eight Peak Index of Mass Spectra*, Mass Spectrometry Data Center, AWRE, Aldermaston, Reading England, 1972.
8. SWEELEY C., ELLIOT W., FRIES I. and RYHAGE R., *Anal. Chem.*, 38, 1549 (1966).
9. AMY J., CHAIT E., BAITINGER W., and McLAFFERTY F., *Anal. Chem.* 37, 1265 (1965).
10. FRIEDEL P., KRAMPL V., RADFORD T. RENNER J., SHEPHARD F., and GIANTURCO M., *J. Agr. Food Chem.*, 19, 530 (1971).
11. BUTTERY R., SEIFERT R., LUNDIN R. GUADAGNI D., and LING L., *Chem. and Ind. (London)* 490, (1969).

ROBOZ J., *La Chromatographie en phase gazeuse Spectrometrie de masse de haute resolution dans l'elucidation de la structure des composés organiques dans la recherche sur les produits naturels*. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

In 1969 von W. Walter et H. Weidemann dans leur travail "Verbindungen des Kaffeearomas" énuméraient 335 composés identifiés positivement dans des fractions de la flaveur de café.

Environ un 80% avait été identifié par spectrométrie de masses dans les dernières années cette technique joua un rôle principal tant pour la détermination de l'identité comme pour de l'structure. Avec l'apparition des systèmes combinés Gas Chromatograph-Spectromètre des

masses - calculateur électronique (pour haut et bas pouvoir de résolution) la technique a groupé, virtuellement une acceptation totale dans la recherche sur les flaveurs. L'extension des application est aujourd'hui considérablement plus grande que celle que l'on déduit du nombre de publications. Il est facile de comprendre que les laboratoires industriels ne désirent pas publier ces résultats les plus importants.

L'auteur passe en revue les principes le plus importants de la technique décrite surtout dans le monde du haut pouvoir de résolution. Il indique aussi de quelle façon le calcul électronique peut aider à obtenir les données et à calculer les résultats.

ROBOZ J., *La Gascromatografía-Espectrometría de masas de alta resolución en la elucidación de la estructura de compuestos orgánicos en la investigación de los productos naturales*. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

En 1969 von W. Walter y H. Weidemann publicaron el trabajo "Verbindungen des Kaffeearomas" en el cual enumeraban 335 componentes identificados positivamente en fracciones de aroma del café. Aproximadamente el 80% de estos compuestos había sido identificado por medio de la espectrometría de masas durante los últimos años. Esta técnica tuvo el principal papel tanto para la determinación de la identidad como de la estructura. Con el advenimiento de sistemas combinados cromatografía de Gases-Espectrómetro de masas-computador electrónico (para alta y baja resolución) la técnica ha ganado virtualmente una aceptación total en la investigación de aromas y sabores. La extensión de las aplicaciones actuales es considerablemente superior a la que resulta del número de publicaciones. Por razones fáciles de comprender, los laboratorios industriales no desean publicar sus más importantes resultados.

El autor pasa revista de los principios de las técnicas mencionadas, con énfasis sobre la alta resolución y describe como los computadores pueden ayudar para obtener los datos y calcular los resultados.

ROBOZ J., *Combined Gas Chromatography-High-Resolution Mass Spectrometry for Identification and structure elucidation of organic compounds in natural product research*. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

In 1969 von W. Walter and H. Weidemann published a paper entitled "Verbindungen des Kaffeearomas" listing 335 compounds positively identified in flavour fractions from coffee. About 80% of these were identified during the last few years with mass spectrometry playing a major role as the preferred tool for determining identity as well as structure. With the advent of commercially available combined gas chromatography-mass spectrometer-computer systems (both low and high resolution), the technique has gained virtually total acceptance in flavour research. The extent of recent applications is considerably

larger than that indicated by the number of publications; for reasons that are easy to understand and appreciate industrial laboratories do not wish to publicize their most important finding.

The author gives a review of the basic principles of the technique of combined gas chromatography mass spectrometry with emphasis on high resolution, and to describe how computer can help to acquire data and calculate results.

ROBOZ J., Die hochauflösende Gaschromatographie - Massenspektrometrie in der Strukturaufklärung organischer Verbindungen in der Forschung der Naturprodukte. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

In 1969 haben von W. Walter und H. Weidemann in ihrer publizierten Arbeit "Verbindungen des Kaffeearomas" 335 Komponenten positiv in den Kaffeearoma-Frak-

tionen identifiziert. Ungefähr 80% dieser Komponenten wurde in den letzten Jahren mittels Massenspektrometrie identifiziert. Diese Technik hat die wichtigste Rolle in der Identifizierung und Strukturaufklärung gespielt. Seit die kombinierten Systemen Gaschromatographie und Massenspektrometrie-elektronische Datenverarbeitung (für hoch und niedrige Auflösung) erwerbbar sind, ist diese Technik universell in der Aromaforschung bekannt. Die Weite der Anwendungen ist viel grösser als diejenige die man von den Veröffentlichungen her kennt. Der Grund ist verständlich, da die Industrielabors nicht wünschen ihre wichtigen Ergebnisse zu publizieren.

Der Autor gibt eine Uebersicht über die wichtigsten Grundlagen der Technik der Gaschromatographie und Massenspektrometrie mit besonderem Interesse auf die Anwendung der Hochauflösung. Der Autor erklärt wie die elektronische Datenverarbeitung wichtig ist für die Gewinnung der Daten und für die Berechnung der Resultate.

MODERNE METHODEN DER ELEMENTENANALYSE UND IHRE MOEGLICHE ANWENDUNG AN PROBEN BIOLOGISCHEN URSPRUNGS

H. Wänke, H. Palme, B. Spettel, E. Jagoutz
Max-Planck-Institut für Chemie (Otto Hahn Institut)
Mainz, Germany



Heinrich Wänke

In der letzten Zeit wurden bei verschiedenen Methoden der chemischen Elementenanalyse grosse Fortschritte gemacht. Insbesondere die Untersuchung der sehr kostbaren Mondproben führte an mehreren Institutionen zur Weiterentwicklung verschiedener Analysemethoden. Es ergab sich hierbei auch eine einzigartige Gelegenheit verschiedene Analysemethoden hinsichtlich ihrer Genauigkeit etc. zu vergleichen. Naturgemäss standen nicht Verfahren zur Bestimmung einzelner Elemente sondern Methoden im Vordergrund, die es erlauben, eine grosse Zahl von Elementen entweder gleichzeitig oder zumindest hintereinander zu bestimmen.

Bei dieser Gesteinsanalyse konzentrieren sich heute bei den Hauptelementen alle Arbeiten auf zwei Verfahren die Röntgenfluoreszenz und die Aktivierungsanalyse mittels schneller Neutronen. Die höchste Genauigkeit wird hierbei mittels der Röntgenfluoreszenz erreicht, allerdings sind hierfür umfangreiche Eich- und Korrekturverfahren erforderlich, die aber bei der Auswertung mittels Computer arbeitszeitlich nicht ins Gewicht fallen. Aktivierungsanalyse mittels schneller Neutronen liefert noch immer relative Genauigkeiten zwischen 1 bis 5% und

ist die einzige einfache Methode, die es erlaubt, Sauerstoff direkt zu messen. Die einzelnen Elemente werden über die γ -Spektren der erzeugten Radioisotope bestimmt die Methode ist somit praktisch völlig zerstörungsfrei. Beim Nachweis der charakteristischen γ -Strahlen brachte die Einführung hochauflösender, grossvolumiger Ge (Li) Detektoren grosse Fortschritte.

Mit Ausnahme einiger weniger Elemente wie Beryllium, Bor, Fluor und einige andere, für die hochempfindliche spezielle Bestimmungsmethoden entwickelt wurden, stehen bei der Spurenanalyse von Gesteinsproben heute ebenso Aktivierungsmethoden mittels schneller und langsamer Neutronen sowie die Funkenmassenspektroskopie im Vordergrund. Vereinzelt gelangt auch Atomabsorptionsspektrometrie zur Anwendung.

Bei den Aktivierungsmethoden können wiederum zahlreiche Spurenelemente zerstörungsfrei oder wie man besser sagt, also chemische Aufarbeitung der Proben bestimmt werden. Solche zerstörungsfreie Methoden sind auch bei weniger kostbaren Proben von Interesse, da der Arbeitsaufwand, insbesondere bei Anwendung einer Computer

auswertung, wesentlich geringer ist als bei allen anderen Verfahren.

Bei Gesteinsanalysen sind die mit instrumentellen Neutronenaktivierungsmethoden erreichbaren Empfindlichkeiten für eine Reihe von Elementen abhängig von der Konzentration von Natrium und Mangan in den Proben. Diese beiden Elemente werden bei der Bestrahlung mittels thermischer Neutronen sehr stark aktiviert, so dass bei der Messung anderer Elemente Schwierigkeiten auf Grund des erhöhten Compton-Untergrundes in den γ -Spektren auftreten. Leider sind Natrium und Mangan in Gesteinsproben relativ häufig. Trotz dieser Schwierigkeiten lieferten diese Methoden ausgezeichnete Ergebnisse mit einer Genauigkeit von etwa 3 - 5% bzw. in ungünstigen Fällen von etwa 10%. Hierbei können von den etwa 50 in einem Arbeitsgang bestimmten Elementen je nach den vorliegenden Konzentrationen bis zu 35 Elemente instrumentell gemessen werden. (WAENKE et. al. (1)).

Wir haben nun unsere Erfahrungen, die wir bei Gesteinsanalysen gewonnen haben, auf Proben biologischen Ursprungs insbesondere auf Proben von grünen Kaffee angewendet. Hier scheint es von besonderem Vorteil, dass bei allen instrumentelle Neutronenaktivierungsmethoden eine Vorbehandlung der Proben, d.h. Veraschung, nicht erforderlich ist. Allerdings können mit diesen Verfahren Kohlenstoff und Wasserstoff nicht bestimmt werden. Für die Elemente stehen jedoch einfache klassische Methoden zur Verfügung.

Von besonderem Interesse erscheint hier die Aktivierungsanalyse mittels schneller 14 MeV-Neutronen, die mit einem Neutronengenerator erzeugt werden können. Neutronengeneratoren (Neutronenröhren Fa. Philips) hoher Leistung, die hinsichtlich der Betriebssicherheit und Einfachheit der Bedienung mit normalen Röntgenröhren vergleichbar sind, können komplett für weniger als DM 100.000 erhalten werden. Allerdings ist im Betrieb eine Abschirmung durch einen Wassertank von ca. 1m Wandstärke oder eine entsprechende Betonabschirmung erforderlich, so dass im allgemeinen nur eine Aufstellung im Kellerraum in Frage kommt (oder eigener Bestrahlungsbunker).

Mit Bestrahlungszeiten von maximal 10 Minuten können mittels schneller Neutronen aus einem solchen Neutronengenerator folgende Elemente bestimmt werden: N, (O), (F), Na, Mg, Al, Si, P, (S), Cl, K, Ca, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Rb, und Sr. Bei den eingeklammerten Elementen ist hierzu wegen der kurzen Halbwertszeiten der entstehenden Radionuklide ein automatischer Probentransfer zwischen Bestrahlungsposition und Zählposition erforderlich. Mit längeren Bestrahlungszeiten bzw. veränderten Bestrahlungsbedingungen können vor allem noch die Elemente Ca, Ti, und Mn bestimmt werden. Tabelle 1 gibt die Empfindlichkeiten für die verschiedenen Elemente wieder. Neben den angeführten Elementen lassen sich noch viele andere auf diese Weise be-

stimmen, jedoch sich dann längere Bestrahlungszeiten erforderlich oder besondere Kunstgriffe.

Bei einer Reihe von Elementen sind Störungsreaktionen zu beachten. So wird im Falle von grossen Konzentrationen von Wasserstoff und Sauerstoff die Nachweisgrenze für Stickstoff empfindlich beeinträchtigt; so ist z.B. in Wasser eine Stickstoffmenge von weniger als 0,5% nicht mehr auf diese Weise bestimmbar. In ähnlicher Weise ist Phosphor nur in Proben messbar, deren Siliziumgehalt die Konzentration von Phosphor nicht übersteigt. Weitere Interferenzen treten bei Schwefel durch Chlor, bei Vanadium durch Titan, bei Chrom durch Mangan und bei Eisen durch Kobalt auf. In allen diesen Fällen sind die Störungsreaktionen jedoch normalerweise ohne Bedeutung. Aktivierungsanalysen mit schnellen Neutronen an biologischen Material wurden bereits erwähnt (siehe Schramel (2)), doch brachten hier moderne Neutronengeneratoren sowie die Ge(Li-) Detektoren grosse Fortschritte.

Tabelle 1:

Bei der Bestrahlung mit 14 MeV-Neutronen aus einem Neutronengenerator der Fa. Philips, PW 5320, (Neutronenfluß ca. 1×10^9 n/cm²sec) ergeben die nachstehend aufgeführten Absolutmengen bei Bestrahlungszeiten von max. 10 min. eine Meßgenauigkeit von mindestens 10%. Die absoluten Nachweisgrenzen liegen etwa um einen Faktor 100 tiefer. Für Mg, Ca und Fe ist bei längeren Bestrahlungszeiten eine entsprechende Empfindlichkeitssteigerung möglich. Zur Messung der γ -Strahlung wurde ein Ge(Li)-Detektor von 3 keV Energieauflösung und einer Photoempfindlichkeit von 15% bezogen auf einen 3 x 3 Zoll NaJ - Kristall verwendet.

Element	Menge in μ g	Element	Menge in μ g
N	100	S	1000
O	500	Cl	1000
F	100	K	500
Na	300	Ca	2000
Mg	1000	Cr	200
Al	10	Fe	300
Si	20	Cu	500
P	30	Zn	300
		Rb	10
		Sr	50

Mit Bestrahlungszeiten von maximal 10 Minuten haben wir z.B. in grünen Kaffeebohnen folgende Elemente mit schnellen Neutronen bestimmt: N, O, F, Mg, Al, P, K, Fe, Rb, und Sr. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2:

Grüner Kaffee CNIC 2 (getrocknet). Instrumentelle Analyse nach Bestrahlung mit schnellen (14 MeV) - Neutronen (Neutronengenerator Philips PW 5320).

N	2,1%
F	58 ppm
Mg	1900 ppm
Al	12 ppm
P	1440 ppm
K	1,6%
Fe	42 ppm
Rb	29 ppm
Sr	7,1 ppm

Bei der Bestrahlung mit thermischen Neutronen in einem Reaktor lassen sich etwa 25 Elemente instrumentell messen. Die erreichbaren Nachweisempfindlichkeiten liegen im allgemeinen weit unterhalb 1 µg. Auf diese Weise wurden im grünen Kaffee die folgenden Elemente bestimmt: Na, Cl, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Br, Sr, Sb, Cs, Ba, La und Au. Siehe Tabelle 3. Hierüber wird ausführlicher in einer speziellen Arbeit auf dieser Tagung vorgetragen (QUIJANO und SPETTEL (3)). Gegenüber von Gesteinsproben ist ein grosser Vorteil dass Proben biologischen Ursprungs im allgemeinen wesentlich weniger Mangan und Natrium enthalten. Ueber eine Spurenanalyse mittels thermischer Neutronen in Kaffee, die etwa die gleichen Elemente betraf und auf ganz ähnlichen Nachweismethoden, wurde bereits 1971 geschrieben (SHAH et.al.(4)).

Tabelle 3:

Grüner Kaffee. * Instrumentelle Analyse nach Bestrahlung im Reaktor (TRIGA) für 6 Stunden. Neutronenfluß $7 \cdot 10^{11}$ n/cm² sec.

Element	LCQ 1	LCQ 1	CNIC 2
Alle Werte in ppm			
Na	22	640	4
Cl	110	2 250	90
K	14 300	379 000	16 000
Sc	0,004	0,15	0,001
Cr	0,31	12	ng
Mn	29	690	17
Fe	140	3 900	45
Co	0,35	2,0	0,11
Zn	10	350	5
As	1,2	70	ng
Se	0,24	ng	ng
Br	0,4	9,1	0,09
Rb	10	210	20
Sr	7	215	7
Cs	0,025	ng	0,20
Ba	11	330	7
La	0,04	2,5	ng
Au	0,002	0,084	ng

ng = nicht gemessen

* Gemahlener und getrockneter Kaffee (16 Stunden 102 - 103°C)

Röntgenfluoreszenz wie auch die Atomabsorption erfordern ein Veraschen bzw. eine chemische Behandlung der Proben. Während Atomabsorptionsmethoden für biologische Proben bereits allgemein in Verwendung stehen, ist die Röntgenfluoreszenz für genaue quantitative Analysen hier noch nicht sehr im Gebrauch. Die Verwendung neuer Techniken und auch die exakte Ausführung aller erforderlichen Korrekturen durch Computer brachte hier eine wesentliche Erhöhung der Genauigkeit.

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse unserer Analysen von veraschten grünen Kaffeebohnen mittels Röntgenfluoreszenz. Die veraschten Proben wurden hierbei mit Lithiumtetraaborat aufgeschlossen, zu Tabletten gepresst und gemessen.

Tabelle 4:

Röntgenfluoreszenz-Analyse einer veraschten Probe von grünen Kaffee (CNIC 2).

Mg	4,22 %
P	4,12 %
K	38,2 %
Ca	1,99 %
Mn	0,056 %

Bei Verwendung geeigneter Standards konnte ferner Na, S, Cl, Fe und Zn bestimmt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Analysemethoden mittels Neutronenaktivierung, die eine Reaktorbestrahlung erfordern, werden im allgemeinen nur in Kernforschungsinstituten bzw. Organisationen, denen ein Reaktor zur Verfügung steht, von Interesse sein. In diesem Falle sind solche Methoden bei den Spurenelementen gegenüber allen anderen Verfahren hinsichtlich höherer Empfindlichkeit und geringerer Störanfälligkeit weit überlegen.

Von den drei anderen hier diskutierten Verfahren (die Funkenmassenspektroskopie kommt für biologische Proben für Gesamtanalysen weniger in Betracht), Analyse mittels schneller Neutronen (bzw. auch thermischer Neutronen aus einer Neutronenröhre), Röntgenfluoreszenz und der Atomabsorption erfordert die Neutronenaktivierungsanalyse instrumentell zweifelsohne den grössten Aufwand. Da die Proben direkt ohne Vorbehandlung gemessen werden können und die Methode relativ wenig störanfällig ist, kann sie überall dort mit Vorteil eingesetzt werden, wo viele Proben mit stark unterschiedlichen Chemismus analysiert mit schnellen Neutronen eine Reihe von Elementen zu bestimmen, die mit den anderen beiden Methoden nicht oder nur mit geringerer Empfindlichkeit gemessen werden können. Diese Elemente sind Stickstoff (mit Einschränkung siehe oben), Sauerstoff, Fluor und Phosphor. Ferner liefert die Neutronenaktivierung bei Aluminium und Silizium sehr hohe Empfindlichkeiten. Hingegen ist die Atomabsorption bei Magnesium und Calcium weit überlegen; ein gleiches gilt für die Alkalielemente, die jedoch meistens in Emission gemessen werden. Die Röntgenfluoreszenz erreicht ausreichende Empfindlichkeiten für alle Elemente zwischen Magnesium und Eisen, so kann z.B. hiermit auch Schwefel und Phosphor gemessen werden.

LITERATUR

1. WAENKE H., BADDENHAUSEN H., BALACESCU A., TESCHKE F., SPETTEL B., DREIBUS, G. PALME H., QUIJANO RICO M., KRUSE, H., WOLTZKA F., und BEGEMANN F., Multielement

analyses of lunar samples and some implications of the results. Proc. Third Lunar Science Conference, *Geochimica Cosmochimica Acta*, Suppl. 3, Vol 2, p. 1251-1286, M.I.T. Press (1972).

2. SCHRÄMEL P., Bestimmung von Si, Cl, K, O, Ca, und Al in biologischem Material durch Aktivierungsanalyse mit 14 MeV Neutronen. *J. Radioanal. Chem.* 3, 29-36 (1969).
3. QUIJANO RICO M., und SPETTEL B., Análisis instrumental por activación con neutrones térmicos de algunas muestras de café. Vortrag, 6ster Internationaler Kongress über Kaffeechemie, Bogotá, (1973).
4. SHAH Kishor R., FILBY, Royston H., DAVIS Albert I., Determination of trace elements in tea and coffee by neutron activation analysis. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (1971), 63-73.

WAENKE H., PALME H., SPETTEL B., JAGOUTZ E., Méthodes modernes de détermination des éléments en traces et possibilités d'application aux échantillons d'origine biologique. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Les recherches sur les échantillons lunaires couteux ont eu des repercussions non seulement sur l'amélioration et le développement des méthodes d'analyse. Elles ont fourni aussi l'opportunité unique de comparer les diverses méthodes d'analyse d'après leur exactitude, sensibilité, etc.

Pour plusieurs éléments importants, l'analyse par activation avec des neutrons rapides et lents permet d'obtenir des excellents résultats sans destruction de l'échantillon. Avec cette technique de grands progrès furent possibles grâce à l'emploi des détecteurs Ge(Li) - à haute résolution pour la détection des rayons γ caractéristiques. Ces méthodes non-destructives sont aussi d'une grande valeur quand on les applique à des échantillons moins couteux, car elles sont rapides et nécessitent moins de travail que d'autres méthodes. Dans le cas des échantillons d'origine biologique l'irradiation peut s'effectuer sans traitement préalable, car les éléments principaux H, C, et O ne produisent aucune interférence.

Nous avons appliqué les connaissances obtenues dans l'analyse des roches lunaires, à des échantillons d'origine biologique, en particulier à des échantillons de café vert. L'activation par des neutrons rapides de 14 MeV, qui peuvent être fournis par un générateur de neutrons, est intéressante. On peut acheter des générateurs de neutrons d'haute puissance pour environ DM 100.000 les quels du point de vue de la sécurité, et de la simplicité d'emploi sont comparables à un tube de rayons X. Avec des temps d'irradiation de 10 minutes maximum, on peut déterminer avec des neutrons rapides dans les grains de café vert, les éléments suivants: N, O, F, Mg, Si, Al, P, K, Fe, Rb, et Sr. Avec des temps d'irradiation plus longs et si on change les conditions d'irradiation on peut déterminer des autres éléments: N, Ca, Ti, Mn, etc.

Si on emploie l'irradiation avec des neutrons thermiques dans un réacteur on peut déterminer de la même façon les éléments suivants: Na, Cl, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sb, Ce, Ba, La et Au.

On discute aussi des possibilités d'application à l'analyse du café, des méthodes de fluorescence des rayons X et d'absorption atomique.

WAENKE H., PALME H., SPETTEL B., JAGOUTZ E. Méthodes modernes de détermination de elementos trazas y posibilidades de aplicación a muestras de origen biológico. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

El examen de las muy costosas muestras lunares, trajo como consecuencia no solamente un ensanchamiento o nuevo desarrollo de los diferentes métodos de análisis, sino también proporcionó la oportunidad única de comparar diversos métodos de análisis respecto a su exactitud, sensibilidad, etc.

Para muchos elementos importantes, el análisis por activación con neutrones rápidos y lentos proporcionó resultados excelentes sin que sea necesario destruir la muestra. En esta dirección trajo grandes progresos, sobre todo el desarrollo de detectores Ge(Li) de alta resolución para la detección de los rayos γ característicos. Estos métodos no destructivos también son de gran valor cuando se aplican a muestras menos costosas, ya que lo dispendioso del trabajo asociado con el análisis puede reducirse más que en cualquier otro caso por medio del empleo de un computador. En el caso de las muestras de origen biológico se puede efectuar la irradiación sin ningún tratamiento previo, ya que los elementos principales H, C, y O no producen ninguna interferencia.

Nosotros aplicamos nuestras experiencias obtenidas en el análisis de rocas, a muestras de origen biológico, en especial a muestras de café verde. De interés particular aparece aquí la activación con neutrones rápidos de 14 MeV que se pueden producir con un generador de neutrones sencillo. Se pueden comprar generadores de neutrones de alta potencia por DM 100.000 que desde el punto de vista de seguridad, de mantenimiento y de simplicidad de manejo son comparables a un tubo de Rayos X corriente. Con tiempos de irradiación de máximo 10 minutos se pueden determinar con neutrones rápidos en los granos de café verde los siguientes elementos: N, O, F, Mg, Al, Si, P, K, Fe, Rb, y Sr. Si se emplean tiempos de irradiación más largos y se cambian las condiciones de irradiación se pueden determinar otros elementos tales como: Na, Ca, Ti, Mn, etc.

Por irradiación con neutrones térmicos en un reactor se determinaron en la misma forma los siguientes elementos: Na, Cl, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sb, Ce, Ba, La y Au.

Se discuten los métodos de fluorescencia de Rayos X y

de la absorción atómica.

WAENKE H., PALME H., SPETTEL B., JAGOUTZ E. Modern methods for the analysis of chemical elements and their application to biological samples. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

The investigations on the precious lunar samples brought a considerable progress in the improvement and development of various methods for the analysis of chemical elements. Furthermore, it was possible to compare different techniques in respect to their accuracy on a worldwide basis.

Activation techniques using fast and thermal neutrons give excellent results without destruction of the sample. In this connection great progress was obtained using high resolution Ge(Li)-detectors for the measurement of the emitted characteristic γ rays. Non-destructive instrumental methods are of considerable value for less precious samples as well, because they are fast and require less working hours than other methods, especially when using computers for data reduction. In the case of biological material the samples can be irradiated directly without any previous processing as all the major elements like H, C, and O do not give much interference.

The knowledge which we have obtained in rock analyses has now been applied to samples of biological origin especially on samples of green coffee. Activation with fast 14 MeV neutrons from a small neutron generator seems to be interesting. High power neutrons which are similar to X ray tubes in handling and liability are available today for less than DM 100.000. With irradiation times up to 10 minutes the following elements could be analyzed in green coffee: N, O, F, Mg, Al, Si, P, K, Fe, Rb, and Sr. With different irradiation conditions other elements like Na, Ca, Ti, Mn, etc. can be determined too.

Irradiation with thermal neutrons in a reactor yielded in the same way data for elements: Na, Cl, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sb, Ce, Ba, La and Au.

X-ray fluorescence and atomic absorption methods will be discussed.

WAENKE H., PALME H., SPETTEL B., JAGOUTZ E. Moderne Methoden der Elementenanalyse und ihre mögliche Anwendung an Proben biologischen Ursprungs. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Die Untersuchung der sehr kostbaren Mondproben führte nicht nur zur Weiter- oder Neuentwicklung verschiedener Analysemethoden, sondern es ergab sich auch die einzigartige Gelegenheit, verschiedene Analysemethoden hinsichtlich ihrer Genauigkeit etc. zu vergleichen.

Für viele wichtige Elemente liefert die Aktivierungsanalyse mit schnellen und langsamen Neutronen ausgezeichnete Ergebnisse, ohne dass hierzu eine Zerstörung der Proben notwendig ist. Hierfür brachte vor allem die Entwicklung hochauflösender Ge(Li)-Detektoren zum Nachweis der charakteristischen γ Strahlengrosse Fortschritte. Solche zerstörungsfreie Methoden sind auch bei weniger kostbaren Proben von grossem Wert, da der Arbeitsaufwand insbesondere bei Anwendung einer Computer-Auswertung wesentlich geringer ist als bei allen anderen Verfahren. Im Falle biologischer Proben können diese ohne vorherige Behandlung bestrahlt werden, da die Hauptelemente H, C und O kaum Störungen verursachen.

Wir haben nun unsere Erfahrungen, die wir bei den Ge-steinsanalysen gewonnen haben, auf Proben biologischen Ursprungs insbesondere auf Proben von grünen Kaffeeanwendet. Von besonderem Interesse erscheint hierbei die Aktivierung mit schnellen 14 MeV-Neutronen, die mit einem einfachen Neutronengenerator erzeugt werden können. Neutronengeneratoren hoher Leistung, die hinsichtlich der Betriebssicherheit und Einfachheit der Bedienung mit normalen Röntgenröhren vergleichbar sind können für weniger als DM 100.000 erhalten werden. Mit Bestrahlungszeiten von maximal 10 min. können hier bei in den grünen Kaffeebohnen folgende Elemente mit schnellen Neutronen bestimmt werden: N, O, F, Mg, Al, Si, P, K, Fe, Rb, und Sr. Bei längeren Bestrahlungszeiten und Veränderung der Bestrahlungsbedingungen lassen sich zahlreiche weitere Elemente bestimmen, wie z. B.: Na, Ca, Ti, Mn, etc.

Bei der Bestrahlung mit thermischen Neutronen in einem Reaktor wurden auf die gleiche Weise folgende Elemente bestimmt: Na, Cl, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sb, Ce, Ba, La und Au.

Röntgenfluoreszenz- und Atomabsorptions-Methoden werden ebenfalls diskutiert.

DISKUSSION

J. STAMBUK: Dr. Wänke, yo quisiera hacerle una pregunta doble. En su exposición mencionaba al hablar de los métodos de absorción atómica, que la exactitud de estos métodos tenía dificultad, por que las personas no sabían con lo que estaban trabajando. En segundo lugar quisiera saber de su experiencia personal, como compara los métodos de activación neutrónica y absorción atómica, en cuanto a sensibilidad y exactitud.

H. WAENKE: Meine Erfahrung basierte generell auf die Analyse von Gesteinsproben und nicht auf die Analyse von biologischen Proben. Und da ist es so, dass sich in der letzten Zeit ganz allgemein dies sehr rasch aufgekommenen Atomabsorptionsmethoden ziemlich wieder in der Versenkung verschwanden, weil doch eben bei sehr unterschiedlichen Chemismus, ich meine jetzt in erster Linie bei Spurenelementen, Störungen auftraten die Experimentatoren nicht bemerkt haben und damit

Verfälschungen zustande gekommen sind. Ich möchte sehr wohl betonen - und wir betreiben es selbst sehr viel - dass die Atomabsorption eine sehr gute Methode ist, wenn man weiss welche Störungen auftreten können, und wenn man vor allem dann, das ist der grosse Vorteil, dass sie doch so wesentlich einfacher ist als die anderen hier beschriebenen Methoden. Aber eben in der Gesteinsanalyse, blieb in der letzten Zeit eigentlich übrig fast ausschliesslich für Hauptelemente Neutronenaktivierung oder Röntgenfluoreszenz für Spurenelemente Neutronenaktivierung oder Funkenmassenspektrometrie.

W. SCHULTHEISS : In der weltweiten Lebensmittelgesetzgebung, beschäftigt man sich in der letzten Zeit mit der Festlegung von Höchstgehalten an Schwermetallspuren in den Lebensmitteln. Die Frage die ich gerne hier als Laie stellen möchte ist, welche Chance würden Sie Ihren Untersuchungsmethoden einräumen im Hinblick auf Praktikabilität einerseits, Kostenfaktor andererseits für derartige Untersuchungen an. Erstens : Bodenuntersuchungen auf dem praktisch Rohprodukte, die für uns von Interesse erzeugt werden, wachsen sollen. Zweitens: Das Rohprodukt nachher selbst. Drittens: Das Endprodukt Welche Chancen sehen Sie Ihre Methoden umzusetzen in der Fabrikationskontrolle, der Betrieb. Werden wir damit rechnen müssen, dass wir also die jetzt weitgehend erst eingeführten Untersuchungsmethoden auf der Grundlage Atomabsorptions Spektrometer, gewissermassen wie der zu verlassen und uns diesen neuen Erkenntnissen zu zuwenden?

H. WAENKE : Ich glaube die Frage ist sehr komplex. Ueberall dort, wo es sich um Produktionskontrolle han-

delt, da glaube ich das mit grossem Nutzen oft eine Aktivierung mit schnellen Neutronen angewendet werden könnte. Es ist nicht sehr viel gearbeitet auf diesem Gebiet und da habe ich immer, ohne irgend einer Notwendigkeit einer Probenentnahme, kann man sich Verfahren vorstellen, die praktisch laufen im Betrieb, im Fluss des Erzeugungsgutes eine Analyse durchführt, auf die Elemente die es ankommt. In den anderen Bereichen einfach z.B. Bodenkontrolle oder Nachweis von Schwermetallen in Lebensmitteln, kann zweifellos und gescheid auch Neutronenaktivierung überall praktisch eingesetzt werden. Ob es sich lohnt das zutun, hängt von den zu bestimmenden Elementen ab. Es ist leider so, dass alle guten und schönen Methoden es eigentlich keine gibt die jedes Element erlaubt zu bestimmen, sondern ich habe z.B. bei der Atomabsorption eine Reihe von Elementen die ich damit praktisch nicht messen kann. Ich habe bei der Neutronenaktivierung das gleiche Problem. Es gibt Elemente die dann schlecht kommen oder gar nicht kommen, aber ich glaube, und das ist ja auch der Trend, dass auf der ganzen Welt, gerade in Kernforschungsinstituten solchen Methoden im zunehmenden Masse für die Umweltprobleme und auch die Lebensmittelprobleme glaube ich in Zukunft angewendet werden. Zum Teil, weil es auch erlaubt andere Elemente zu messen, zum Teil auch weil eigentlich die Empfindlichkeit kaum eine Grenze gegeben ist, nämlich auch der Empfindlichkeit, nicht der Empfindlichkeit als Elementenempfindlichkeit, sondern Empfindlichkeit wirklich in der Proben um denen es sich handelt. Es nützt mir nichts ein Verfahren zu haben wenn ich 10^{12} g eines Elementes bestimmen kann, aber nur dann wenn ich es in bidestillierten Wasser vorliegen habe, allein dieses Element und sonst nichts.

ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES ESPACES DE TÊTE DES FEVES DEFECTUEUSES

M. Barel (*)
F. Challot ()**
D. Hahn (*)
J.C. Vicent (*)



Denise Hahn

INTRODUCTION

Les fèves puantes ("stinker beans") qui constituent un défaut très grave de qualité du café sont généralement assez rares bien qu'actuellement leur fréquence devient de plus en plus élevée dans certaines régions productrices. Ce défaut est connu depuis de nombreuses années et il suffit souvent d'une fève dans un tambour de torréfaction pour communiquer une odeur désagréable à l'ensemble du lot. La fève puante a été décrite antérieurement comme étant de couleur havane et dégageant une odeur désagréable à la coupe.

(*) I.F.C.C. - Laboratoires de Recherches de Nogend-sur-Marne (France)

() I.F.C.C. - Laboratoire de technologie au Cameroun.**

MENCHU (1966) signale qu'il s'agit de grains surfermentés, de couleur pâle, d'apparence cireuse.

Selon RAYNER (1955), la chute de l'embryon serait également caractéristique de ce type de défaut.

NORTHMORE (1968) ajoute à ces caractéristiques, la formation de vapeurs acides. Les fèves placées dans un tube à essai obturé par un bouchon sont capables de faire vibrer le papier de tournesol placé à 1 cm au-dessus des fèves. Cet auteur considère que les fèves puantes sont produites au cours de la préparation. Les fèves dont la parche est malencontreusement abîmée au cours du dépulpage subissent une attaque des microorganismes. Sous certaines conditions, le germe est extrudé de la fève (fausse germination). La parche ne pouvant plus jouer son rôle de barrière protectrice vis-à-vis des microorga-

nismes, laisse pénétrer les moisissures ou bactéries et le germe infecté pourrit et tombe.

GIBSON (1970) par contre incrimine les enzymes ou les microorganismes capables de dégrader les protéines et qui sont apportés par les larves de la mouche du fruit (*Ceratitis capitata*). Nous avons pu faire des observations identiques sur les fèves puantes au Cameroun, ainsi qu'au Laboratoire de Nogent : odeur caractéristique après coupe dans les tissus, putride ou rhumée, couleur havane Invagination noirâtre au niveau du germe, virage du papier tournesol au rouge par les vapeurs.

Vu la facilité de ces fèves à émettre des vapeurs acides et nauséabondes nous avons été tentés d'analyser les espaces de tête du café vert, la connaissance des constituants pouvant nous donner des indications précieuses sur les processus de leur production et permettre ainsi d'y remédier.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Le matériel végétal utilisé est de l'arabica provenant du Cameroun sur lequel un premier triage visuel est effectué.

Les fèves puantes ensuite décelées par leur odeur, sont isolées de l'échantillon, mises en flacon hermétiquement fermé à l'aide d'une pince spéciale par un bouchon caoutchouc doublé d'une capsule métallique. Les flacons sont placés 45 minutes au bain thermostatique à 40°C et les prélèvements de l'espace de tête réalisés à la seringue à gaz. Cette prise d'essai est injectée directement dans le chromatographe (HUET 1970).

2. Des chromatogrammes obtenus à différentes températures et différents débits de gaz vecteur présentent un

nombre de pics constant. Finalement les conditions suivantes furent observées au cours des essais :

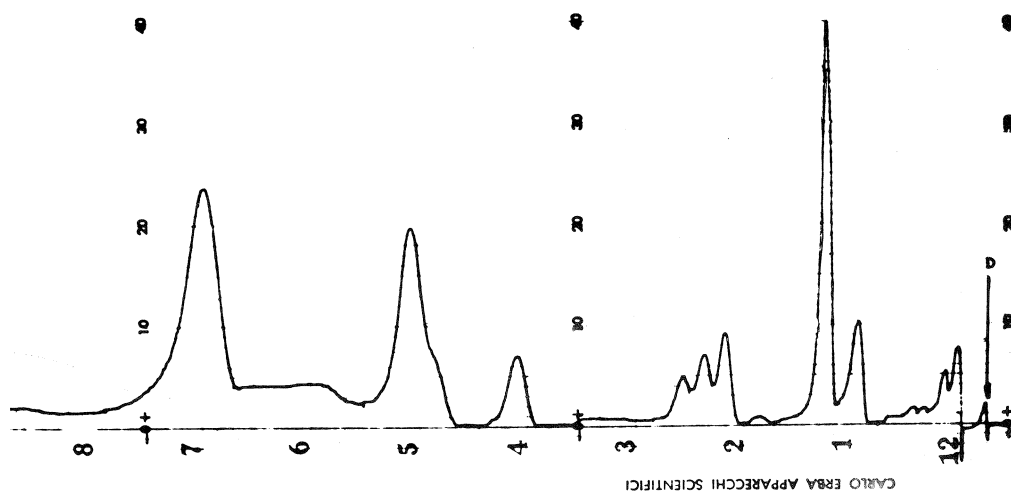
Chromatographe : Carlo Erba - modèle Fractovap GI
 enregistreur : Leeds & Worthrup-Speedomax TN
 intégrateur : Infrotonics CRS 208
 colonne : inox, de 3 mètres, Ø 1/8"
 Phase stationnaire de Carbowax 1540 15%
 support inerte : Cromosorb W AW 80/100 mesh lavé aux acides
 détecteur à ionisation de flamme
 température de la colonne : 60°C
 température de l'injecteur : 150°C
 gaz vecteur : azote R
 Pression à l'entrée de la colonne : 1,3 kg/cm²
 débit de gaz vecteur : 10 ml/mn à 60°C
 volume injecté : 2 - 3 ml
 déroulement : 12"/heure
 sensibilité : 10⁻¹⁰
 atténuation : 1

RESULTATS ET DISCUSSIONS

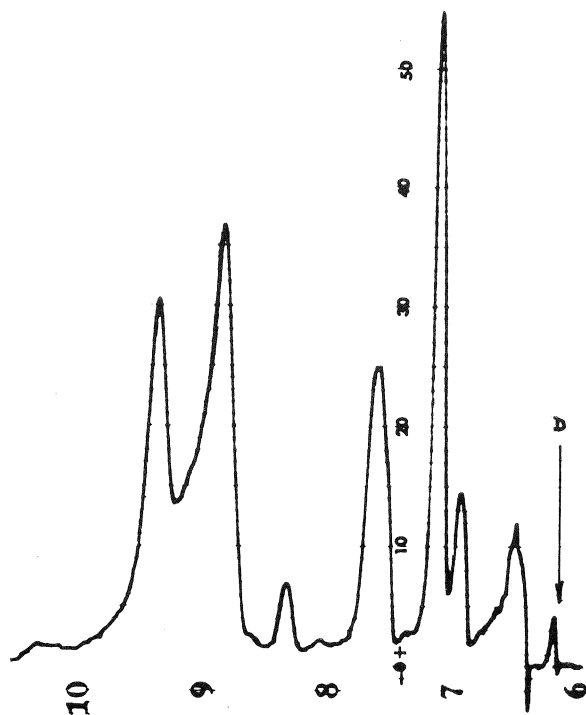
L'utilisation de la programmation de température n'a permis aucune amélioration dans la présentation des chromatogrammes car les séparations ont lieu à trop basse température.

Nous avons fait varier la température entre 38 et 70°C. Certains pics étaient mieux séparés à 38°C mais nous ne pouvons pas être certains des résultats vu la faible reproductibilité et les conditions limites de travail de l'appareil.

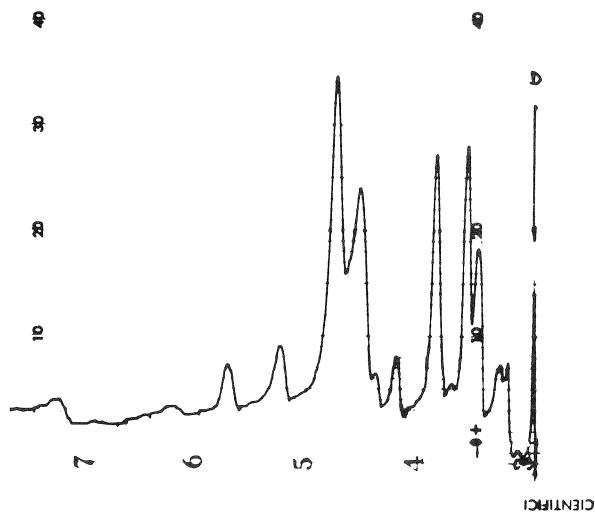
Sur les clichés 1 et 2 on peut voir les chromatogrammes obtenus aux températures de 38 et 60°C pour les fèves défectueuses. Le cliché 3 donne les chromatogrammes sur fèves saines.



1 - FÈVES DÉFECTUEUSES - 38°C .



2 - FEVES DEFECTUEUSES - 60°C -



3 - FEVES SAINES - 60°C

Nous avons finalement adopté les caractéristiques chromatographiques décrites précédemment (60°C et 10 ml/mn gaz vecteur).

En travaillant de cette façon 12 pics sont obtenus généralement. Ils sont notés A, B, C, D, D', E, F, F', G, H, I, J.

1. COMPARAISON DES CHROMATOGRAMMES OBTENUS A PARTIR DES ESPACES DE TÊTE DE FEVES ENTIERES.

Les pics A et B varient quantitativement d'une manière anarchique et les proportions ne sont pas maintenues aussi bien pour les fèves saines que pour les fèves défectueuses. Nous pensons qu'il s'agit de constituants de l'air.

Le pic C est par contre systématiquement plus grand dans les fèves douteuses et est donc représentatif des fèves à mauvais odeur.

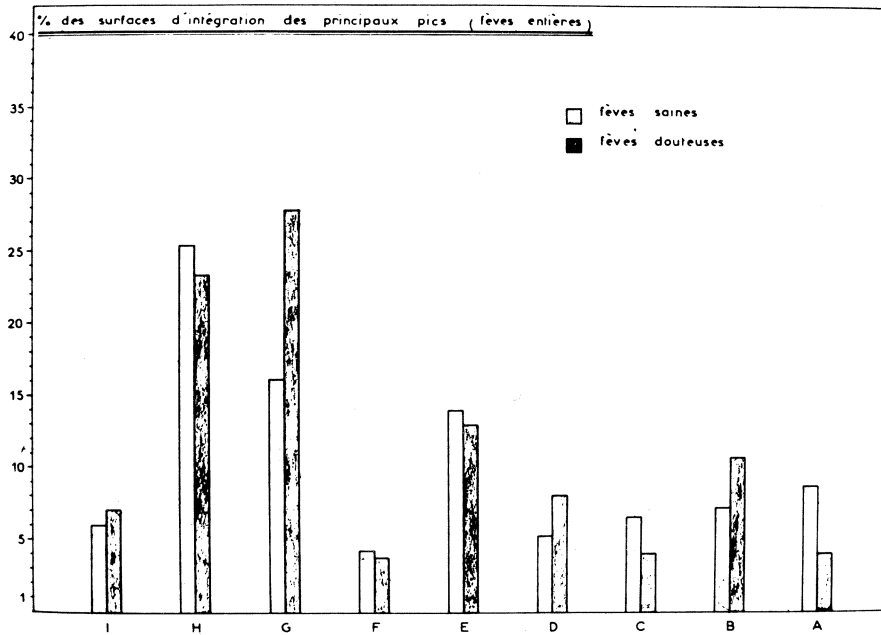
Le pic D présente le phénomène inverse et on le retrouve en quantité plus grande dans les fèves saines. Dans les fèves défectueuses, il n'est parfois que l'épaulement du pic C.

Les pics G et H sont intéressants car subissent des variations énormes selon la qualité des fèves. Le pic G est largement majoritaire dans le cas des fèves puantes tandis que H varie avec moins d'amplitude et est par contre plus important dans le cas des fèves saines.

Le pic E ne présente actuellement pas de variation sensible entre échantillons de fèves saines et de fèves défectueuses. Cependant le chromatogramme obtenu à une température de 38°C se divise au moins en 3 pics.

Dans leur étude sur les défauts du café, ILLY et RUZZIER (1967) observaient les mêmes caractéristiques en chromatographiant l'espace de tête de fèves cireuses mais après torréfaction.

Nous ne relevons pas de différences qualitatives entre les pics des fèves défectueuses et fèves saines, mais simplement des variations quantitatives importantes des pics C, G et H qui ne vont pas toujours dans le même sens. (voir graphique No. 1 cliché No. 4)



Le pic G a une surface très importante dans les fèves puantes tandis que le pic H varie avec une amplitude moins grande mais majoritaire dans les fèves saines.

2. COMPARAISON DES CHROMATOGRAMMES DES ESPACES DE TÊTES SUR FÈVES BROYÉES

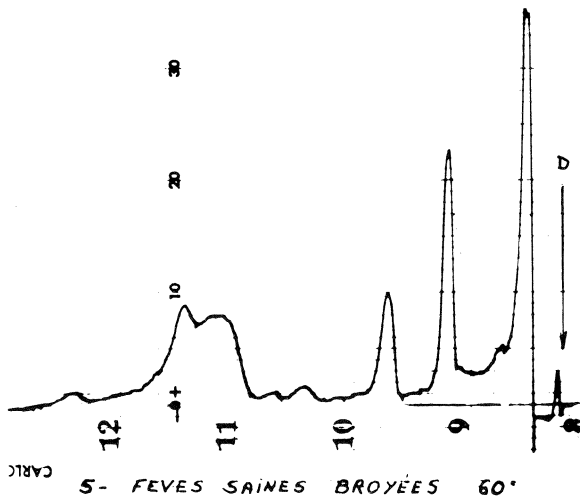
De façon à exhaler l'arôme du grain de café, l'espace de tête est étudié sur fèves broyées.

Les fèves vertes sont sélectionnées olfactivement en fèves saines, douteuses à faible odeur, douteuses à odeur forte.

et fèves puantes. Les fèves sont broyées dans un moulin à hélice après congélation dans l'azote liquide qui facilite le broyage et évite une perte trop importante en substances volatiles.

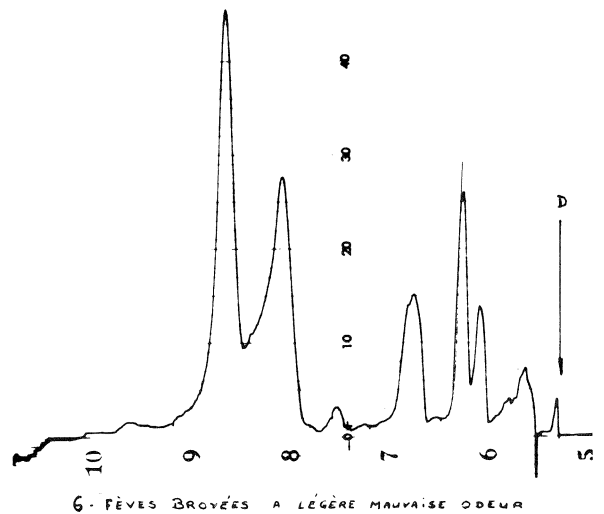
Sur fèves saines, on observe : un pic D important comme cela avait été constaté sur les fèves entières.

un pic C de faible hauteur ; des pics G et H faibles hauteurs également.

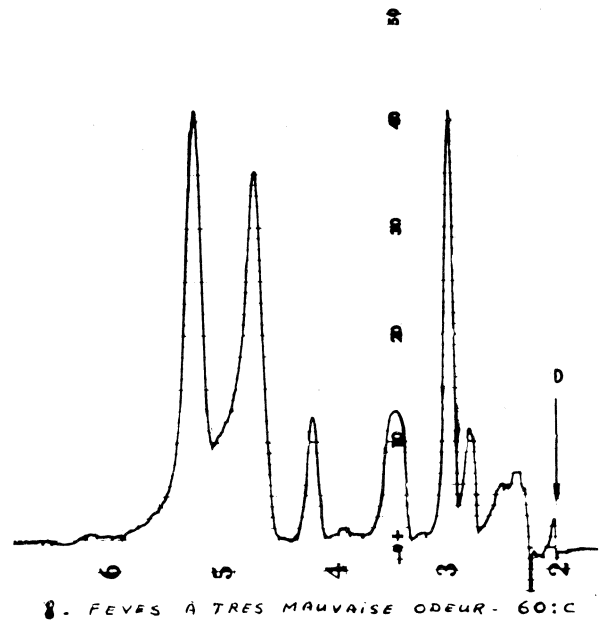
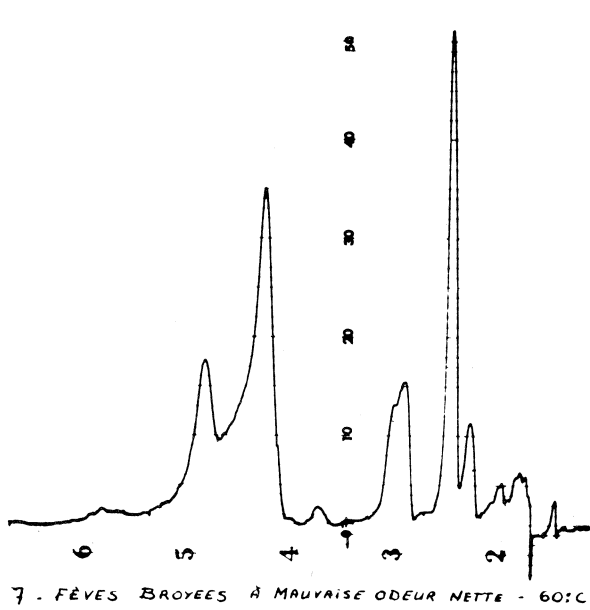


Sur les fèves douteuses à odeur faible un pic C plus important et un pic D qui devient de plus en plus grand.

Les pics G et H augmentent mais spécialement H dont la surface croît plus rapidement que celle de G.

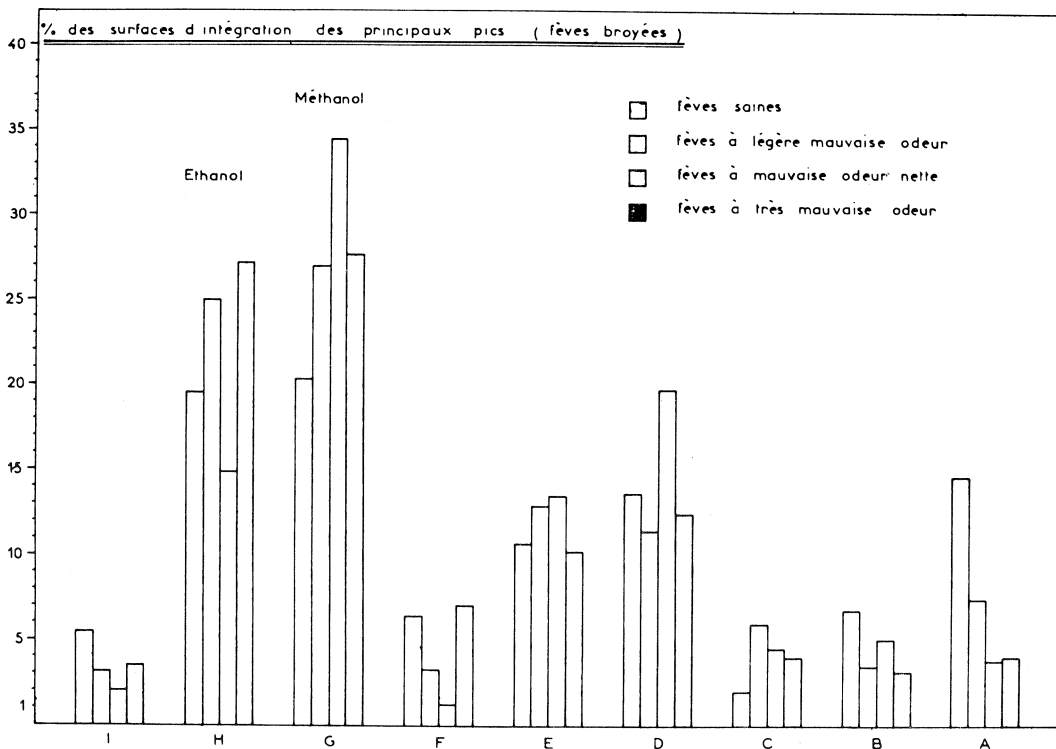


Sur les fèves douteuses à odeur forte le pic C diminue, le pic D augmente très fortement en surface. Par contre le pic G devient très important et dépasse H (inversion).



Sur les fèves puantes le pic D est de grande surface. G et H continuent à progresser mais c'est surtout H qui supplante à nouveau G.

Les surfaces de pics figurant dans le graphique suivant et montrent bien les variations systématiques en fonction de la qualité des fèves.



Nous avons essayé d'identifier certains pics par chromatographie avec des témoins mais il est difficile par cette méthode d'obtenir des résultats sûrs.

Les pics G et H doivent correspondre respectivement au méthanol et à l'éthanol. Leur augmentation quantitative en fonction de l'intensité de la défectuosité est nettement caractéristique.

Les aromagrammes obtenus ne correspondent pas exactement à l'évolution observée par simple analyse olfactive: en effet celui qui présente le profil le plus différent de celui des fèves saines est celui à mauvaise odeur nette et non pas celui des fèves puantes. Cela n'a rien de très étonnant car un pic très important obtenu par chromatographie peut correspondre un composé à faible influence olfactive. (Jennings 1970).

CONCLUSION

Il s'agit ici d'un début d'étude qu'il faudra naturellement étoffer par la suite en appliquant des méthodes analytiques plus perfectionnées.

Il semble nécessaire de passer aux colonnes chromatographiques capillaires car si on peut déceler des variations quantitatives importantes dans les teneurs en méthanol et éthanol, ces composés ne constituent pas la source des odeurs désagréables de la fève puante. On pourra alors réaliser de meilleures séparations et en couplant avec un spectromètre de masse déterminer avec plus de certitude les différents composants.

Néanmoins les quelques données recueillies dans ces premiers essais nous inclinent à croire que les fèves puantes sont produites au moment de la préparation et que des fermentations alcooliques se déclenchent alors que la fermentation normale est de type lactique.

D'autre part, nous n'avons pu mettre en relation les fèves attaquées par les insectes et les fèves puantes: il semble bien que la fève puante soit bien indépendante d'un dommage causé sur le grain par un insecte. Des essais de préparation nous ont permis de développer des fèves puantes en combinant le stockage en cerises avant fermentation, en prolongeant la durée de cette dernière en lavant peu le café parche et en le séchant insuffisamment. Il semble également que les mauvaises odeurs se développent durant le stockage chez le planteur qui conserve son café trop humide, trop longtemps avant le conditionnement.

BIBLIOGRAPHIE

MENCHU J.F. (1966) La determinación de la calidad del café - Boletín Nr.8 Asociación Nacional del café Departamento de Asuntos Agrícolas, Guatemala.

RAYNER R.W. (1955) Report of the plant pathologist and physiologist coffee services. Dept. of Agriculture, Kenya, Annual Report, Vol 2 Kenya Coffee, April 1968.

NORTHMORE J. M. 1968 Kenya Coffee, August 1970

GIBSON A., 1970 Les arômes de fruits: méthodes d'extraction et d'analyse. Ind. alim. et agr. 1970.

HUET R., 1970

ILLY E., RUZZIERI L. 1967 Proposition d'un nouveau système d'évaluation gravimétrique des défauts du café vert. ASIC 3ème Colloque International sur la Chimie des Cafés Trieste, 2-9 juin 1967.

JENNINGS W.C. 1970 Isolement et caractérisation des composés responsables de la flaveur. Ind. alim. agr. 1970

BAREL M., HAHN D., VINCENT J.C. CHALLOT F. Analyse Chromatographique des Espaces de tête des fèves Defectueuses. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

Parmi les fèves defectueuses, les fèves puantes constituent un défaut particulièrement grave et l'origine de leur formation n'a jamais été résolue. Ces fèves sont caractérisées par une odeur nauséabonde, des vapeurs acides. L'espace de tête a été injecté dans un chromatographe en phase gazeuse et les pics du méthanol et de l'éthanol sont nettement plus importants pour les fèves defectueuses.

BAREL M., HAHN D., VINCENT J.C. CHALLOT F., Análisis cromatográfico del espacio de cabeza de granos defectuosos de café. 6ème Colloque International sur la Chimie de Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Entre los granos defectuosos, los granos malolientes constituyen un defecto especialmente grave y el origen de su formación jamás fué determinado. Estos granos son caracterizados por un olor nauseabundo y vapores ácidos. El espacio de cabeza fué injectado en un cromatógrafo en fase gaseosa y los picos de metanol y etanol son más importantes para los granos defectuosos.

BAREL M., HAHN D., VINCENT J.C. CHALLOT F., Gaschromatographic analysis of defect beans head spaces. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Into defect beans "stinker beans" are particularly bad and the origin of formation has never been determined. The characteristics of stinker beans are: nauseous odour, acidic vapours. The head space was injected in gas liquid chromatograph and pics of methanol and ethanol are more important for defect bean samples.

BAREL M., HAHN D., VINCENT J.C. CHALLOT F. Gaschromatographische Untersuchung von "Headspaces"

fehlerhafter Rohkaffeebohnen. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Unter den schadhaften Bohnen zeigen die stinkenden Bohnen den grössten Fehler, aber ihren Ursprung ist bis

jetzt unbekannt. Ausser ihrem stinkenden Geruch entweichen diesen Bohnen saure Dämpfe. Die gaschromatographische Analyse von "Headspace" stinkender Bohnen zeigt übernormale Gehalte in Methyl- und Aethylalcohol.

ANALISIS INSTRUMENTAL POR ACTIVACION CON NEUTRONES TERMICOS DE ALGUNAS MUESTRAS DE CAFE

M. Quijano Rico (*), B. Spettel (**)

INTRODUCCION

El estudio del contenido de macro y micro elementos en el café tiene un evidente interés científico y práctico, algunos ejemplos :

- a) Disponiendo de suficientes datos sobre las distribuciones de un buen número de micro elementos se podrían probablemente, obtener indicaciones sobre el origen geográfico de un café (1).
- b) Las relaciones elementales pueden ayudar para el conocimiento de la pureza de un café respecto a los sucedáneos que se le mezclan, FERREIRA et.al. (2).
- c) La concentración de algunos elementos, en particular la del potasio, WURZIGER (3) en los extractos deshidratados de café, permite hacerse una idea del rendimiento de extracción. De nuevo, el estudio exhaustivo de un número importante de micro elementos debería ilustrar con relativa fidelidad sobre algunas condiciones del procesamiento industrial.
- d) Algunos elementos jugarían un papel importante en el proceso de la pirólisis durante la torrefacción, SIVETZ (4). Otros pueden influenciar las características organolépticas del café bebida, como en el caso del cobre y del hierro, SIVETZ (4), o del sodio, potasio y cloro, GLATZEL (5), ROCKTASCHEL (6).

Para la determinación de varios elementos a la vez se han perfeccionado métodos no destructivos que por su alta sensibilidad, seguridad y selectividad permiten observar concentraciones de algunos elementos trazas que pasan desapercibidos con otros métodos. Además de estos métodos amplían considerablemente el número de elementos que se pueden estudiar. WAENKE (7) nos acaba de hacer una excelente presentación de estos métodos.

(*) **Laboratorio de Investigaciones sobre la Química del Café, Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Bogotá**

(**) **Max Planck Institut Für Chemie, Mainz, Alemania**

El análisis por activación con neutrones térmicos que empleamos en este trabajo para determinar algunos elementos, es un método particularmente indicado para el análisis de elementos trazas. Estos métodos permiten la minimización casi ideal de los riesgos de contaminación, los cuales constituyen una de las grandes limitaciones de la química analítica clásica de las trazas.

MATERIALES Y METODOS

Se analizaron cuatro muestras de café verde, Arabica Colombiano, de diferentes procedencias geográficas y una muestra de extracto de café liofilizado comercial del mercado alemán.

Describimos brevemente el método de análisis empleado para el café verde : Los granos de café fueron lavados cuidadosamente con agua desionizada y bidestilada en un aparato de cuarzo. Después de un presecado de 1 hora a una temperatura de 100°C, los granos se enfrían a la temperatura del nitrógeno líquido y se Trituran en un mortero de ágata, bajo nitrógeno líquido. El producto se secó hasta peso constante a 102°C. Las muestras de 0,5 gramos se introdujeron en bolsitas selladas de polietileno en las cuales se irradiaron en la columna térmica carrusel del reactor Triga de la Universidad de Mainz con un flujo de aproximadamente 7.10^{11} neutrones/cm² seg. Simultáneamente se irradiaron patrones de los elementos escogidos. La radiactividad inducida (radiación γ) se midió con un espectrómetro de rayos γ de alta resolución (detector Ge-Li). Los datos se trataron en el centro de cálculo electrónico de la Universidad de Mainz.

RESULTADOS

En una de las muestras se determinaron los elementos : Na, Cl, K, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ni, As, Se, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ir, Au, y Th. Pudimos constatar la presencia, de los elementos Sc, La, Ir, Au y Th que no habían sido mencionados en la literatura sobre la composición "Mineral del Café". Respecto al contenido en otros elementos, nuestros resultados concuerdan bien con los ya descritos por otros autores. Es notable la uniformidad del contenido en los elementos analizados en café de orígenes geográficos y de especies diferentes.

CUADRO I
ALGUNOS ELEMENTOS EN MUESTRAS DE CAFÉ
CONCENTRACIONES EN ppm

Elementos	LIQC-1	CNIC-1	CNIC-2	CNIC-3	FD-1	G-169	G-172	ANGOLA-1	ANGOLA-2	ANGOLA-3	ANGOLA-4	STREULI
Na	22	8	4	25	820			100 120	100 100	90 100	70 90	
Cl	110	50	90	115	1150							300 455
K	14.500	13700	16000	14700	42000			16900 18100	17000 18500	16500 18000	16300 17500	
Ca	---	---	---	970				1100 1400	1100 1100	1000 1200	1000 1400	
Sc	0,004	---	---	---								
Cr	0,31	---	---	---		0,3	0,3	0,8-6,6	6,5-14	0,8-1,6	0,7-4	0,3
Mn	29	31	17	25	20	23	19	16-22	13,4-33	14,5-28,5	32-60	18
Fe	140	35	---	37	46	43	13	31-86	55-99	31-49	38-61	33
Co	0,35	0,09	---	0,13	0,20			> 0,1-0,4	0,1-0,8	> 0,1->0,1	> 0,1-0,1	
Ni	1	---	---	---		< 0,3	< 0,3	0,1-1,2	1,5-4,0	0,1-0,9	0,1-1,5	4
Zn	10	5	4	5	3	6	4	5-13	5-5,5	5-7,5	6-14	6
As	1,2	---	---									
Se	0,24	---	---									
Br	0,40	0,1	0,1	0,2	5							8-21
Rb	10	30	---	30	75	92	109	13-31	7-13	12,5-33,5	26-42	
Sr	7	5	7	---	20	9	11	4-9	4,5-10,4	10,5-13,5	4-10	15
Sb	0,03	---	---	---	0,023	< 0,3	< 0,3					
Cs	0,03	0,8	---	0,2	0,20							
Ba	11	6	7	1,2		< 3	< 3	< 1-1	< 1-1	< 1-4	1-6	5
La	0,04	---	---	---								
Ir	< 0,0001	---	---	---								
Au	0,002	0,001	---	0,001	0,002							
Th	0,005	---	---	---								

LIQC-1 - Este trabajo, café verde Arábica (Caturra), Hacienda "Las Granjas", el Colegio, Colombia.

CNIC-1 - Este trabajo, café verde Arábica (Borbón Rojo), Hacienda "Naranjal", Chinchiná, Colombia

CNIC-2 - Este trabajo, café verde Arábica (Típico Rojo), Hacienda "Naranjal", Chinchiná, Colombia

CNIC-3 - Este trabajo, café verde Arábica (Caturra Rojo), CENICAFE, Chinchiná, Colombia

FD-1 - Este trabajo, extracto liofilizado del mercado alemán.

G-169 - Extracto liofilizado del mercado portugués, PERALTA M.F., 5ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Lisboa, (1971), 70-78.

G-172 - Extracto liofilizado del mercado portugués. La misma referencia.

Angola 1 - Café verde Robusta (Ambriz). Ferreira L.A.B., Fragozo M.A.C., Peralta M.F., Silva M.C.C., Rebelo M.C., 5ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Lisboa (1971), 51-62.

Angola 2 - Café verde Robusta (Cazengo). La misma referencia

Angola 3 - Café verde Robusta (Ambaim). La misma referencia.

Streuli - Valores para café verde Arábica, citados por H.STREULI, Handbuch der Lebensmittelchemie, Ed. J. Schormüller, Springer Verlag, Berlin (1970), 15-18.

Anotamos que SHAH (8) con un método similar analizó té y café para un grupo análogo de elementos. No encontramos en la literatura a nuestra disposición los valores que obtuvo.

CONCLUSIONES

Los finos métodos de análisis desarrollados para el análisis de las muestras de materiales extra-terrestres pueden aplicarse con éxito a las muestras de origen biológico. Estos métodos permiten por su sensibilidad ampliar el rango de elementos estudiados.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo fue posible gracias a la colaboración del Instituto Max Planck para la Química en Mainz, Prof. Dr. H. Wänke, y del Instituto de Química Nuclear de la Universidad de Mainz, Prof. Dr. G. Herrmann.

BIBLIOGRAFIA

1. FERREIRA L.A.B., Fragoso M.A.C. Peralta M.F. Silva M.C.C., Rebelo M.C. Constituintes Mineiros dos Cafés de Angola, ASIC, 5o. Coloquio, 51-62, Lisboa (1971).
2. FERREIRA L.A.B., Oliveira E.F. Vilar H. Aguilar M.C., Contribuições para Identificação da Genuidade do Café. ASIC, 5o. Coloquio, 79-84, Lisboa (1971).
3. WURZIGER J., Beiträge zur Zusammensetzung und Beurteilung von Kaffee-Extraktpulver, Kaffee und Tee Markt, 16, (2), 6-8, (3), 7-14 (1966).
4. SIVETZ M., Coffee Processing Technology, the AVI Publishing Co. Inc. (1963).
5. GLATZEL H., Ueber die Einigung von Mineralwässern für die Zubereitung von kaltem Nescafé. Z. Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 119, 26-30 (1963).
6. ROCKTASCHEL C., British Patent 1'211.728.
7. WAENKE H., PALME H., SPETTEL B., JAGOUTZ F., Moderne Methoden der Elementenanalyse und ihre mögliche Anwendung an Proben biologischen Ursprungs, 6o. Coloquio, ASIC, Bogotá (1973).
8. SHAH K., Activation Analysis of Coffee and Tea Int. J. Env. Chem. 1, 63-73 (1971).

QUIJANO RICO M., SPETTEL B., Analyse instrumentelle par activation avec des neutrons thermiques de quelques échantillons de café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

L'étude de la distribution d'éléments à l'état de traces dans des échantillons biologiques, bien entendu aussi dans le café, est le sujet d'un nombre croissant de publications dans la littérature spécialisée.

Il est intéressant de connaître les possibilités offertes par les méthodes non destructives d'analyse, employées avec succès dans des domaines très avancés de la recherche

telle l'étude des matériaux extraterrestres.

Dans ce travail on a utilisé l'analyse par activation avec des neutrons thermiques. On a mesuré la radioactivité induite avec un spectromètre de haut pouvoir de résolution.

On a déterminé les éléments Na, Cl, K, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ir, Au et Th dans des échantillons de café vert Arabica et dans un café liophilisé commercial.

QUIJANO RICO M., SPETTEL B., Analyse instrumentale par activation con neutrons térmicos de algunas muestras de café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

El estudio de la distribución de elementos trazas en muestras de origen biológico, bien entendido también en el café, es el sujeto de un número creciente de publicaciones en la literatura especializada.

Es de interés el conocer las posibilidades que ofrecen los métodos de análisis no destructivos que han hecho sus pruebas en campos de vanguardia de la investigación científica como en el estudio de los materiales extraterrestres.

Para el presente trabajo se utilizó el análisis con neutrones térmicos. La radiactividad inducida se midió con un espectrómetro de rayos γ de alto poder de resolución.

Se determinaron los elementos Na, Cl, K, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ir, Au y Th en muestras de café Arabica y en una muestra de café liofilizado comercial.

QUIJANO RICO M., SPETTEL B., Instrumental thermal neutron activation analysis of some coffee samples. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

The study of the trace elements distribution in biological samples, of course also in coffee, is the subject of an increasing number of publications in the specialized literature.

It is important to know which possibilities are offered by the non-destructive analytical methods, is successfully employed in advanced field or research as for example for the study of extra-terrestrial materials. In this study we used thermal neutron activation analysis. The induced radioactivity was measured with high resolution γ ray spectrometer. The following elements have been determined in samples of Arabica coffee and in commercial samples of freeze dried coffee: Na, Cl, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ir, Au and Th.

QUIJANO RICO M., SPETTEL B., Instrumentelle Aktivierungsanalyse einiger Kaffeeproben mit thermischen Neutronen. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Studien über die Verteilung von Spurenelementen in Proben biologischen Ursprungs, selbstverständlich auch im Kaffee, sind zunehmende Themen in der spezifizierten Literatur.

Es ist interessant die Analysierungsmöglichkeiten die durch zerstörungsfreie Methoden gegeben sind, kennenzulernen und die mit Erfolg in sehr weiten Gebieten der Forschung angewendet sind, z.B. in der Erforschung von ausserirdischen Materien. In dieser Arbeit hat man die Aktivierungsanalyse mit thermischen Neutronen verwendet. Man hat die induzierte Radioaktivität mit einem hochauflösenden Gamaspektrometer gemessen.

Wir haben folgende Elemente in den Mustern von grünen Arabica Kaffee und gewerblichen gefriergetrocknetem Kaffee feststellen können : Na, Cl, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ir, Au und Th.

DISCUSION

J. PRADILLA : Quisera preguntarle al Dr. Quijano qué relación han encontrado ellos entre el análisis de tierras correspondientes a los cafetos y los análisis del mismo cafeto y hasta que punto sería interesante en su concepto esa correlación para ver qué elementos son vitales para el café y cuáles son simplemente un reflejo de la tierra donde está?

M. QUIJANO : Nosotros en realidad nos limitamos en este primer trabajo de inicios de un programa más amplio al análisis de algunos elementos en unas pocas muestras de café. Sobre esta relación entre los oligoelementos por ejemplo, contenidos en los suelos y en las plantas, en particular en el café, hay una buena serie de trabajos. Indudablemente que ese trabajo es muy interesante, pero parece que esas relaciones o las concentraciones de elementos inclusive en diferentes variedades de café, y de diferentes procedencias son muy similares. Es imposible decir que según nuestros resultados por ejemplo, que las especies Robusta de Africa tengan diferencias importantes en microelementos comparados con las especies nuestras Arabica de Colombia. Es posible llegar tal vez a un indicio del origen geográfico de un café a partir de los elementos muy raros, por ejemplo, del oro, del iridio y de otros elementos.

METHODES DE RECHERCHE DANS LA CHIMIE DES SUBSTANCES NATURELLES

D. Reymond
Société d'Assistance technique pour
produits Nestlé, Lausanne - Suisse



Dominique Reymond

L'un des buts de la recherche fondamentale dans le domaine des boissons stimulantes est d'identifier les substances qui sont présentes dans le produit. La plupart des méthodes d'identification exigent de purifier ces substances. Les séparations utilisées doivent éviter de provoquer des altérations de structures chimiques. Pendant longtemps, les analystes ont utilisé des méthodes dérivées de la chimie organique dans lesquelles on fait appel à des dérivés spécifiques pour isoler un groupe de constituants. Mentionnons, à titre d'exemple, la séparation classique de STAUDINGER (1) en acides, bases et neutres dans laquelle un extrait dissous dans un solvant approprié est soumis au lavage par diverses solutions aqueuses minérales. Des dérivés cristallisés ont été aussi utilisés : tout particulièrement, de nombreux travaux recourent à des dérivés 2,4 dinitrophénylhydrazones pour

isoler les substances carbonyliques. Des chercheurs engagés dans la chimie des substances naturelles ont mis au point des méthodes de séparation immédiate. Ces méthodes chromatographiques soumettent les molécules de produits organiques à des actions physiques de sorption ou de partage entre deux phases ; ces actions n'ont pas une énergie pour provoquer une altération de la structure moléculaire. Dans certains cas, cependant, des réarrangements moléculaires peuvent se produire. L'utilisation de plusieurs procédés de séparation en parallèle permet alors de détecter ces changements. Rappelons ici les plus importants développements de la chromatographie sur papier due à CONSDEN, GORDON et MARTIN (2), de la chromatographie en phase gazeuse due à JAMES et MARTIN (3), de la chromatographie sur couche mince généralisée par STAHL (4).

Parallèlement aux développements de techniques de séparation, les physiciens ont poursuivi des études sur la structure moléculaire. Leurs recherches ont abouti à l'utilisation de méthodes non destructives comme la spectrographie infra-rouge et la résonance magnétique nucléaire. D'autres techniques livrent des informations précieuses et provoquant des dégradations contrôlées de la molécule; la spectrographie de masse en est un excellent exemple.

Cette communication décrit quelques exemples d'application pour illustrer les méthodes à mettre en œuvre pour approfondir nos connaissances de base dans le domaine du café.

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Cette méthode ("electron spin resonance") permet de détecter les radicaux libres qui sont présents dans un échantillon. Ces radicaux renferment des électrons libres. Ceux-ci se comportent comme de petits aimants lorsqu'on les soumet à un champ magnétique. En faisant agir sur ce système orienté une onde micrométrique, on observe une absorption d'énergie à certaines fréquences qui permet de déterminer la teneur en radicaux libres et de porter, dans certaines conditions, un jugement sur leurs structures. Divers ouvrages dont celui d'INGRAM (5) donnent une bonne introduction à cette technique. La Figure 1 montre le principe de la méthode.

REYMOND Figure 1

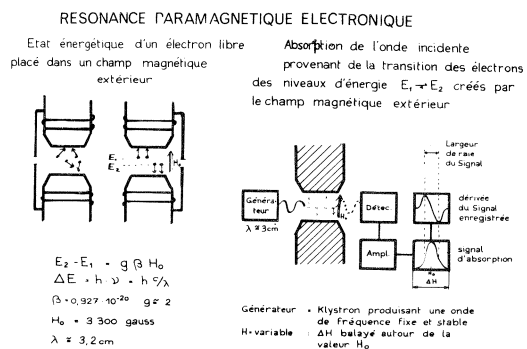


Figure 1. Schéma de principe de la résonance paramagnétique électronique.

La résonance paramagnétique électronique a été utilisée en 1957 par O'MEARA, TRUBY et SHAW (6) pour étudier la torréfaction du café. Ces auteurs ont trouvé que la teneur en radicaux libres d'échantillons dépendait de la durée de l'opération et de la température à laquelle on achevait la torréfaction. Cette observation n'est pas surprenante puisque de nombreuses substances biologiques donnent le même type de signal lorsqu'elles sont soumises à un traitement thermique intense.

ETAPES ANALYTIQUES DANS L'ISOLEMENT DES PRODUITS NATURELS

Le fractionnement adéquat permet d'enrichir le produit dans une fraction déterminée. Le système que nous utilisons pour l'isolement de saveurs comprend, par exemple, les étapes suivantes :

- a) Extraction par des solvants sélectifs de polarités croissante selon la Figure 2.

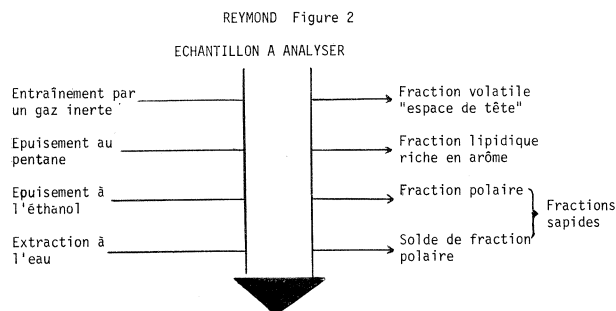


Figure 2. Schéma de fractionnement d'un échantillon pour obtenir des fractions riches en saveurs.

- b) Caractérisation non-destructive du concentré en utilisant la spectrographie optique ou la résonance magnétique nucléaire.
- c) Séparation en groupes à l'aide d'une méthode chromatographique appropriée.
- d) Détection automatisée et quantitative des groupes de substances ainsi séparés. On peut détecter tous les composés organiques en utilisant un système à ionisation de flamme ou certaines fonctions chimiques en utilisant un détecteur colorimétrique à une certaine longueur d'onde. Le Tableau 3 résume les séparations et les détecteurs que nous utilisons. En procédant à l'intégration des signaux on obtient une information quantitative.

REYMOND Figure 3

Type de chromatographie	Phase gazeuse	Sorption	Liquide-liquide
Système séparateur	Colonne capillaire	Couche mince	Colonne sous pression
Détecteur	Ionisation de flamme Conductivité thermique	Spectrométrie de réflectance	Colorimètre ultra-violet Réfractomètre

Figure 3. Systèmes de séparation et de détection utilisés en chromatographie.

- e) Identification des constituants ainsi séparés. En combinant les méthodes de séparation, on obtient une fraction fortement enrichie dans laquelle le constituant peut être identifié en utilisant la spectrométrie optique, la résonance magnétique nucléaire et la spectrométrie de masse. Le recours à des collections de référence permet d'identifier la majeure partie des constituants.
- f) On obtient ainsi une information détaillée sur la

composition du concentré décrit dans l'opération a. Le nombre d'informations dépasse, en général la centaine. Il convient ensuite d'établir une corrélation entre les résultats de la dégustation et les résultats analytiques. On peut de cette manière sélectionner les informations importantes et obtenir une description objective de la qualité des échantillons qui ont été soumis à l'analyse.

Quelques remarques illustreront certaines de ces étapes.

SEPARATION PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE - LIQUIDE

Dernière-née des séparations chromatographiques, cette méthode va prendre un très grand essor. Elle atteint l'efficacité des séparations en phase gazeuse par l'utilisation de supports sélectionnés de manière à avoir une granulométrie fine et homogène. On fixe, à la surface de ce support, (microbilles de verre, silice type "Porasil", alumine) la phase stationnaire qui est analogue à celle que l'on utilise en chromatographie des gaz (Carbowax, silicofon) ou qui est fixée par des liaisons covalentes. On garnit une colonne et opère la séparation dans une phase appropriée sous des pressions de quelques dizaines d'atmosphères. Le mélange de substances à séparer est injecté au sommet de la colonne chromatographique et les substances ainsi séparées sont détectées à la sortie du système chromatographique. La comparaison avec la chromatographie classique fait ressortir les avantages suivants : le nombre de plateaux théoriques passe de quelques dizaines à plusieurs milliers, l'échantillon à séparer peut être abaissé à quelques microgrammes et la durée d'une séparation est réduite à quelques minutes. De nombreux exemples sont décrits (voir l'ouvrage de GOUW et JEN TOFT (7) ; citons parmi ceux-ci la séparation de produits intermédiaires de la vitamine B₁₂ par SCHREIBER (8). Le Dr. MOLL a appliqué cette technique dans notre laboratoire pour la séparation d'une huile essentielle d'orange. La Figure 4 montre la séparation sur gel de silice benzylé. Chacune des fractions ainsi séparée a été ensuite caractérisée par spectrophotométrie dans l'ultra-

REYMOND Figure 4

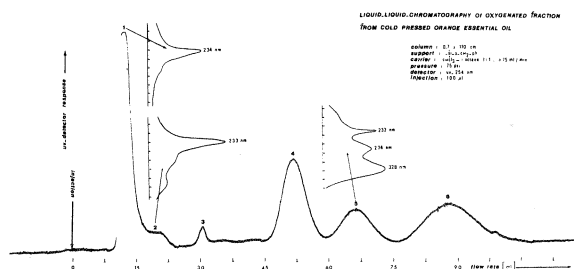


Figure 4. Chromatographie liquide-liquide d'une huile essentielle d'orange. Les fractions 1, 2 et 5 ont été ensuite caractérisées par spectrométrie optique.

COMBINAISONS DE METHODES CHROMATOGRAPHIQUES

L'utilisation de plusieurs modes de séparation donne d'excellents résultats. Mentionnons plus particulièrement les procédés suivants :

- Chromatographie en phase gazeuse et chromatographie sur couche mince ; ce procédé décrit par FLAMENT et. al. (9) a été appliqué à la séparation d'extraits de café.
- Chromatographie de sorption sur colonne et chromatographie sur couche mince ; un échantillon d'huile essentielle d'orange a été fractionné par le Dr. MOLL sur colonne de silice selon le procédé décrit par TERANISHI et. al. (10) et IKEDĀ et. al. (11). On a obtenu ainsi trois fractions qui ont été éluées de manière séquentielle en utilisant des solvants de polarités croissantes. Chacune des fractions a été ensuite chromatographiée à nouveau sur couche mince de silice. Les chromatogrammes ainsi obtenus ont été lus sur un spectromètre de réflectance à 245 nm. La Figure 5 montre les séparations obtenues : la première fraction contient des hydrocarbures terpéniques qui migrent en front de la séparation sur couche mince, la deuxième fraction contient la majeure partie des composants oxygénés, la troisième fraction renferme des produits fortement polaires qui présentent une faible migration.

REYMOND Figure 5

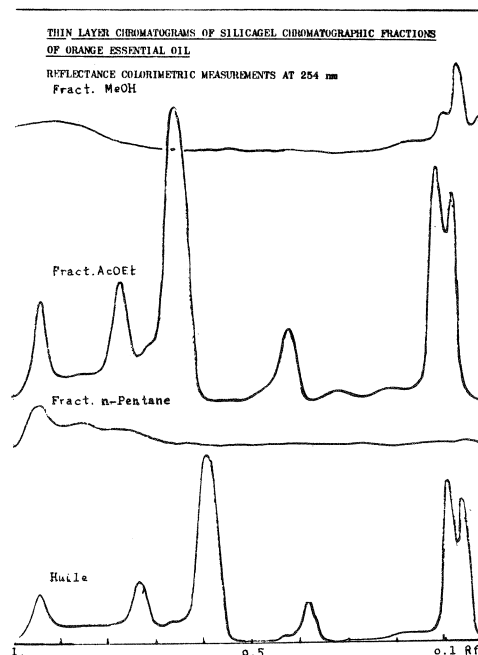


Figure 5. Combinaison de chromatographie d'adsorption et de séparation sur couche mince d'une huile essentielle d'orange. Les spectres de réflectance à 254 nm des trois fractions chromatographiques sont comparés à celui de l'huile essentielle de départ.

MICROSPECTROMETRIE INFRA-ROUGE

Cette technique donne des indications précieuses sur la structure moléculaire des substances qui ont été isolées des produits naturels. L'accès à des collections de référence permet de porter un jugement sur les groupements fonctionnels et très souvent aboutissent avec d'autres critères à l'identification. Dans notre laboratoire, le Dr. VIANI applique une microtechnique qui permet d'opérer avec des fractions de milligramme. La comparaison des spectres obtenus pour l'ortho-éthylphénol (voir Figure 6) montre que cette microtechnique donne les mêmes renseignements que ceux qui sont obtenus en opérant par la technique classique sur plusieurs milligrammes.

REYMOND Figure 6

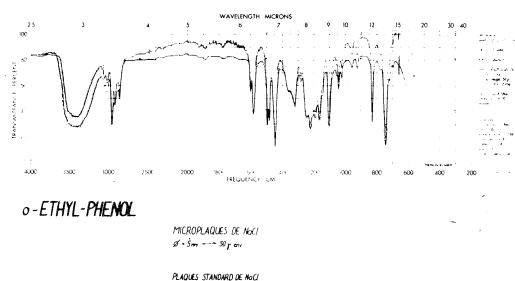


Figure 6. Microspectrométrie infra-rouge. Le spectre supérieur réalisé sur 50 µg d'ortho-éthylphénol est comparé au spectre inférieur réalisé avec 5 mg.

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Le principe de la méthode est de faire entrer des protons en résonance dans un champ magnétique qui est lui-même soumis à l'action d'une onde électromagnétique. Les renseignements ainsi obtenus permettent une identification des diverses espèces de protons qui existent dans la molécule. Le schéma de cette méthode est représenté dans la Figure 7.

REYMOND Figure 7

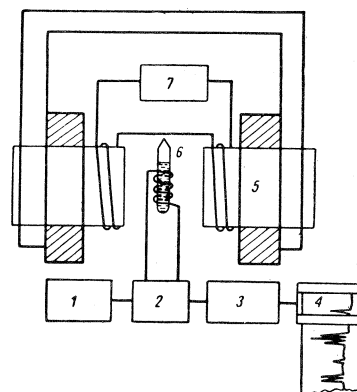


Figure 7. Schéma de principe de la résonance magnétique nucléaire :

1. oscillateur haute fréquence; 2. guide d'onde
3. amplificateur et détecteur; 4. enregistreur;
5. électro-aimant; 6. échantillon de substance;
7. oscillateur faisant varier le champ magnétique.

La miniaturisation de l'échantillon a été réalisée par TERANISHI (12). Le développement récent de la résonance magnétique à impulsions et le traitement automatisé des données constituent un groupe de techniques qui permettront de caractériser des substances purifiées dans un échantillon de quelques microgrammes.

SPECTROGRAPHIE DE MASSE

Cette technique est utilisée systématiquement dans notre laboratoire. L'exposé du Dr. ROBOZ a montré le principe de la méthode. La combinaison avec la chromatographie en phase gazeuse fournit un outil puissant d'analyse puisque les constituants peuvent être caractérisés par leurs indices de rétention caractéristiques selon KOVATZ (13) et par leur spectre de masse. Nous utilisons, dans notre laboratoire, deux types d'appareils. La liaison d'un chromatographe à gaz avec un spectromètre de masse à basse résolution permet de porter un jugement sur le type de substances qui sont détectées au sortir de la colonne chromatographique. Le recours à la spectrographie de masse à haute résolution permet de préciser des détails de structure de ces substances qui sont d'abord enrichies par chromatographie préparative. Il est possible, par exemple, d'établir la position exacte d'un embranchement dans une chaîne aliphatique ramifiée.

SPECTROFLUORIMETRIE

L'intérêt de la méthode réside dans le fait que l'on a pas besoin d'isoler la substance à l'état pur. Certains composés qui présentent une interférence dans la fluorescence doivent cependant être éliminés. THIER et al (14)

ont utilisé cette technique pour identifier la scopoletine dans le café vert. Les valeurs d'absorption du café étaient identiques à ceux de la scopolétine dont la concentration dans le café vert est de l'ordre de 0.1 ppm.

TRAITEMENT MATHÉMATIQUE DES DONNÉES

L'évaluation quantitative est facilitée par l'utilisation de détecteurs automatisés liés à des systèmes d'intégration. Le problème le plus délicat réside dans l'établissement de la corrélation entre ces résultats analytiques et l'évaluation de la qualité de la boisson stimulante. L'utilisation de l'analyse discriminante a été décrite par POWERS et KEITH (15) et appliquée à l'analyse du café par BIGGERS, HILTON et GIANTURCO (16). Nous utilisons, dans notre laboratoire, une méthode par VUATAZ et REYMOND (17) dont l'application à l'analyse des thés noirs a été publiée. Elle consiste à soumettre chacun des critères analytiques de variance.

CARACTÉRISATION DE LA TORREFACTION DU CAFÉ

L'application de ces méthodes permet de suivre les changements de composition au cours de la torréfaction du café. REYMOND et al. (18) ont montré que les teneurs en constituants volatils varient en fonction du taux de torréfaction. La Figure 8 montre cette évolution dans le cas du diacétyle, du méthylfuran et de l'isopentanal.

REYMOND Figure 8

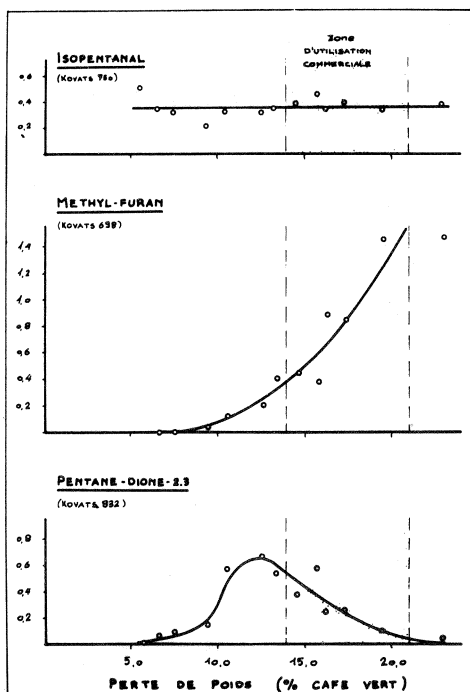


Figure 8. Evolution de constituants volatils de l'arôme du café en fonction de la perte de poids à la torréfaction.

DANIEL (19) et al. ont montré que les pyrazines peuvent être dosées dans les échantillons de café par analyse polarographique. Des résultats sont analogues à ceux que KEENEY et al. (20) ont publié dans le cas de la torréfaction du cacao.

L'acidité non volatile du café peut être caractérisée en appliquant la technique décrite par WOODMAN et al. (21). Les acides dérivés du cycle de Krebs des teneurs variables suivant le degré de torréfaction.

CONCLUSION

L'acquisition de connaissances dans le domaine du café est accélérée par l'application de nouvelles techniques d'analyse qui ont été développées pour identifier les substances naturelles. Les résultats analytiques doivent être corrélés avec la définition subjective de la qualité du café-boisson.

L'analyste qui accumule les résultats objectifs doit avoir un point de vue pluridisciplinaire pour collaborer avec le dégustateur et la technologie. Au moment où les agronomes vont développer de nouvelles qualités de café, il est particulièrement important de vouer une attention particulière à la composition de l'infusion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. STAUDINGER H., Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. 5. Auflage, Springer Verlag Berlin, (1944).
2. CONSDEN R., GORDON A.H. MARTIN A.J.P., Qualitative Analysis of proteins; a partition chromatographic method using paper. Biochem. J. 1944, 38, 224-232.
3. JAMES A.T., MARTIN A.J.P., Gas liquid partition chromatography; the separation and micro estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. Biochem. J. (1952), 50, 679-690.
4. STAHL E., Dünnschicht-Chromatographie, ein Laboratoriumshandbuch; Springer Verlag Berlin 1962
5. INGRAM D.J.E., Free radicals as studied by electron spin resonance, Butterworths, London (1958)
6. O'MEARA J.P., TRUBY F.K. SHAW T.M. Free radicals in roasted coffee. Food Research (1957), 22, 96-101.
7. GOUW T.H. JENTOFT R.E. Guide to modern methods of instrumental analysis. Wiley, New York (1971).
8. SCHREIBER J., Ein Beispiel zur Anwendung der schnellen Flüssigchromatographie in der organischen Synthese, Chimia (1971), 25, 405-407.
9. FLAMENT I., STOLL M., GAUTSCHI F., WILLHALM B., STOLL M., Application du couplage chromatographie en phase gazeuse - chromatographie sur couche mince d'un arôme de café. 4ème Symposium intern. chrom. electroph. Bruxelles, (1966).

10. TERANISHI R., SCHULTZ T.H., McFADDEN W. H., LUNDIN R.E., BLACK D.R., Volatiles from oranges. I. Hydrocarbons identified by infra-red Nuclear magnetic resonance and Mass spectra. *J. Food Sci.* (1963), 28, 541-545.
11. IKEDA R.M., SPITLER E.M., Isolation, identification and gas chromatographic estimation of some esters and alcohols of lemon oil. *J. Agr. Food. Chem.* (1964), 12, 114-117.
12. TERANISHI R., HORNSTEIN I., ISSENBERG P., WICK E.L., Flavor research; principles and techniques (1971), Marcel Dekker Inc. New York p. 240-246.
13. KOVATS E., Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen Teil I: Retentionsindizes aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. *Helv. Chim. Acta* (1958) 41 1915-1932.
14. THIER H.P., BRICOUT J., VIANI R., REYMOND D., EGLI R.H. Scopoletin, ein Bestandteil des Rohkaffees. *Zeitz. Lebensm. Unters. Forsch.* (1968) 137, 1-4.
15. POWERS J.J., KEITH E.S., Stepwise discriminant analysis of gas chromatographic data as an aid in classifying the flavour quality of foods. *J. Food Sci.*, (1968), 33, 207-213.
16. BIGGERS R.E., HILTON J.J., GIANTURCO M. A., Differentiation between *coffea arabica* and *coffea robusta* by computer evaluation of gas chromatographic profiles. Comparison of numerically derived quality predictions with organoleptic evaluation. *J. Chrom. Sci.* (1969), 7, 453-472.
17. VUATAZ L., REYMOND D., Mathematical treatment of GC data: application to tea quality evaluation. *J. Chrom. Sci.* (1971), 9, 168-172.
18. REYMOND D., PICTET G., EGLI R.H. Caracteres analytiques de l'arôme de café. *Second Colloq. Intern. Chimie Cafés verts, torréfiés et leurs dérivés*, ASIC, Paris (1965), 150-160.
19. DANIEL R., MARION J.P., VIANIR, REYMOND D., Dosage des pyrazines dans les aliments. *Trav. chim. alim. hyg.* (1969), 60, 397-403.
20. KEENEY P.G., Various interactions in chocolate flavour. *J. amer. oil chem. soc.* (1972), 49, 567-572.
21. WOODMANN J.S., GIDDEY A., EGLI R.H. The carboxylic acids of brewed coffee. *3ème Colloque International sur la Chimie des Cafés*, Trieste, (1967), 137-143.

REYMOND D., Méthodes de recherche dans la Chimie des substances naturelles. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Les développements récents dans la séparation immédiate ont augmenté l'efficacité dans la purification des produits naturels. Les méthodes chromatographiques séparent les constituants par sorption sélective (chromatographie en couche mince) ou par partage (chromatographie en phase gazeuse, en phase liquide et extraction à contre

courant).

Des méthodes de chimie physique ont été mises à disposition des chercheurs. La caractérisation des substances naturelles à l'échelle du microgramme est ainsi facilitée par des méthodes évoluées de spectrographie optique de résonance magnétique et de spectrographie de masse. Le traitement de l'information sur ordinateur permet de dépouiller les chromatogrammes complexes et les spectres de masse à haute résolution.

L'application de ces techniques permet de prévoir que nos connaissances sur la composition du café vert et du café rôti vont être complétées. Les réactions de pyrolyse devront être particulièrement étudiées pour mieux comprendre la torréfaction. A ce sujet, il convient de citer des études parallèles qui ont montré l'importance des substances hétérocycliques azotées dans les dégradations thermiques qui se produisent au cours de la torréfaction du cacao et des arachides. Des techniques d'étude non destructives (résonance magnétique) montrent des applications pour étudier les associations moléculaires dans le café-boisson.

REYMOND D., Métodos de investigación en la química de las sustancias naturales. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

Los desarrollos recientes en la separación inmediata han aumentado la eficacia en la purificación de productos naturales. Los métodos cromatográfico separan los componentes por sorción selectiva (cromatografía en capa fina) o por repartición (cromatografía en fase gaseosa, en fase líquida y extracción contra corriente).

Métodos de Química Física han sido puestos a disposición de los investigadores. La caracterización de sustancias naturales en el micrograma es facilitada por métodos desarrollados de la espectroscopia óptica, resonancia magnética y espectroscopia de masas. El tratamiento de la información bajo ordenador permite examinar los cromatogramas complejos y los espectros de masa de alta resolución.

La aplicación de estas técnicas permite prever que nuevos conocimientos sobre la composición del café verde y café torrefactado sean completados. Las reacciones de la pirólisis deberán ser especialmente estudiadas comprender mejor la torrefacción. Es conveniente citar estudios paralelos que han demostrado la importancia de las sustancias heterocíclicas nitrogenadas en las degradaciones térmicas que se producen en el curso de la torrefacción del cacao y de las almendras. Técnicas de estudio no destructivas (resonancia magnética) tienen aplicaciones para estudiar las asociaciones moleculares en el café bebida.

REYMOND D., Methods of research in the chemistry of natural substances. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

Recent developments in separating natural products have reinforced the efficiency in their isolation. Chromatographic methods are now available for separating complex mixtures by means of selective sorption (for instance thin layer chromatography), of partition phenomena between two phases, for instance gas-liquid and liquid-liquid chromatography, counter-current extraction).

Substances are separated in microgram amounts, their identification is now facilitated by the tremendous development of physical chemical instrumentation. Techniques of optical spectroscopy are particularly useful, worth mentioning is the application of high resolution mass spectrography linked with computer data handling.

Applications of these techniques led us to presume that new knowledge on composition of both green and roasted coffee will be gained in the future. Particularly, pyrolytic reactions which are important in the roasting will be investigated. Worth mentioning is similar work carried out on thermal degradations occurring in cocoa and peanuts. A thorough study on the formation of heterocyclic nitrogen containing compounds will certainly lead to some conclusions. Some non destructive methods such as molecular magnetic resonance show possibilities of studying molecular associations in brewed coffee samples.

REYMOND D., Methodik der Forschung in der Chemie der Naturstoffen. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Neuere technische Entwicklungen im Trennen von Naturstoffen haben verbesserte Reinigungsverfahren gebracht. Chromatographie wird zur Zeit angewendet, um komplexe Systeme aufzulösen; Der Gebrauch von selektiver Sorption (z.B. Dünnschichtchromatographie), von Verteilung zwischen zwei Phasen (z.B. "Gas-flüssig" und "flüssig-flüssig" Chromatographie, Gegenstromverteilung), bietet mannigfaltige Möglichkeiten.

Naturstoffe sind solcherweise in Microgrammen isoliert. Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der physikalisch-chemischen Instrumentierung haben die Identifizierungsmethodik erleichtert. In besonderer Weise sind die optische Spektroskopie, die magnetische Resonanz und die Massenspektroskopie zu erwähnen. Zusätzlich spielt die

Datenverarbeitung eine bedeutende Rolle in der hochauflösenden massenspektroskopischen Technik.

Weitere Kenntnisse über die Zusammensetzung von grünem und geröstetem Kaffee werden wahrscheinlich in nächster Zeit erscheinen. In dieser Hinsicht sind pyrolytische Reaktionen besonders wichtig, um unsere Kenntnisse über Röstung zu ergänzen. Auf den parallelen Gebieten von Kakaos und Erdnüssen wurden Resultate gefunden, welche eine bedeutende Rolle in thermischen Reaktionen von stickstoffhaltigen Heterozyklen spielen. Die Kernresonanz zeigt also Möglichkeiten, um molekulare Assoziationen im Kaffeegetränk zu studieren.

DISCUSSION

H. STREULI : Si usted me permite, yo quisiera formularle una pregunta. Usted mencionó la escopoletina, y análisis espectrofluorométrico. La escopoletina me interesa, ya que tal vez nos da otra posibilidad para distinguir los Robustas de los Arabicas. Ha usted proseguido sus estudios en ese campo o usa acaso siempre los valores que fueron publicados anteriormente?

D. REYMOND : No, estos valores que fueron publicados fueron los anteriores. No hicimos relaciones entre el contenido en escopoletina y cafeína. Ahí tuvimos un debate hace unos veinte años sobre los autores que identificaban la cafeína por fluorimetría. Aunque muchas de las cafeínas del comercio tienen escopoletina, al utilizar la fluorimetría en realidad la dosaban o daban con la dosis de escopoletina.

S. FERREIRA : Nos podría recomendar algún método de preservación de los extractos de café para estudios biológicos?

D. REYMOND : En cuanto a los extractos de café aquosos, el mejor si se trata de un extracto, aún en estado líquido, es el de hacer una sobrecongelación. Este es el sistema que empleamos en nuestros laboratorios, es decir la sobrecongelación rápida a menos de -60°C . En esta forma se pueden preservar durante muchos años las muestras, pero su temperatura nunca debe sobrepasar los -40°C .

RELATIONSHIP BETWEEN SOME ORGANIC COMPOUNDS OF BRAZILIAN GREEN COFFEE WITH THE QUALITY OF THE BEVERAGE

H. V. Amorim, E. Malavolta, A. A. Teixeira,
V. F. Cruz, M. Melo, M. A. Guércio, E. Fossa,
O. Breviglieri, S. E. Ferrari, D. M. Silva

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"
University of Sao Paulo, Piracicaba, Brazil

INTRODUCTION

The search for chemical differences among coffees which differ in the quality of the beverage is world wide. It is believed that most of the research has not been published due to economic implications. However, some very interesting papers have been published in the last decade, but none of them has offered evidence that one or more compounds exist that can be considered responsible for the different flavours found among coffees within the same variety.

CALLE (1,2) reported that the quality of the beverage of Colombian coffee might be related to the presence of reducing compounds, chiefly aldehydes.

MENCHU (3) and MENCHU and IBARRA (4) found that total nitrogen, oils, caffeine and trigonelline varied with the coffee quality, but these variations were not correlated with the quality of the coffee from other regions.

ILLY and RUZZIER (5) found differences among coffees by using gas chromatographic techniques, but no attempt was made to identify the peaks.

WURZIGER and HARMS (6) working with Kenya coffee, found a very interesting relationship between the amount of 5-hydroxytryptamide and their esters and the quality of the coffee beverage and the color of the bean. The browner the bean, the poorer was the beverage and less 5-hydroxytryptamide was found.

The color of the bean had been related to the quality of the beverage by the works of NORTHMORE (7,8) which suggested that the complex of magnesium and chlorogenic acid was responsible for the color associated with good beverage. GIBSON (9,10) however also from Kenya, isolated Cafestol and Kahweol from green beans

and concluded that these compounds might be responsible for the desirable blue-green color. On the other hand it is well known that the mineral nutrition status of the bean and the quality of the beverage. ROBINSON (11) and AMORIM (12).

CENTI-GROSSI et al. (13) tried to find differences on albumins among several *arabica* and *robusta* coffees by using polyacrilamide gel electrophoresis. No significant differences were found.

RODRIGUEZ et al. (14) working with pulped coffee, found that a great deal of acetaldehyde was produced on long fermentation processes while some other components simultaneously decreased. The resulting poor quality beverage was associated by these authors to the acetaldehyde content.

In Brazil, AMORIM and SILVA (15) discovered a relationship between the activity of the polyphenol oxidase and the quality of the beverage. The poorer coffee quality, the lower the enzymatic activity. This finding was later confirmed by the Brazilian Institute of Technology in Rio de Janeiro by ROTEMBERG and IACHAN (16). In the same year, SANINT and VALENCIA (17) observed in Colombia that coffee subjected to a long fermentation process was poorer in beverage quality and also lower in the activity of the polyphenol oxidase.

As one can see, the picture is not clear, and the available literature on the subject is erratic and sometimes even contradictory.

In this paper an attempt was made to find some relationship between some of the components of green coffee that on roasting undergo pyrolysis at an extensive rate, and the quality of the beverage. For this reason the phenolic compounds, some carbohydrates and proteins were investigated, starting from samples classified in regards to the quality of the beverage.

MATERIAL AND METHODS

Ten samples were selected for each of four different kinds of beverages out of one hundred and four samples (500 g) of *Coffea Arabica* L. var. Mundo Novo collected from several regions of the State of Sao Paulo. These samples were submitted to official tasters for classification as far as quality of the beverage is concerned. The statistical analysis showed that from the 40 samples previously "semiclassified" only for 6 samples for each kind of beverage was the classification statistically significant within a given standard. The Brazilian standards were simplified to four classes, from the best to the poorer as follows: Soft (Mole); Hard (Duro); Rioy (Rio do) and Rio (Rio).

The dry weight of the samples was determined in triplicate by the A.O.A.C. (18) method.

The total chlorogenic acid was estimated by the MOORES et. al. (19) procedure with three replications. The isomers of chlorogenic acid was separated by paper chromatography (BAW 4/1/2, 2-v/v/v), eluted (80% methanol), and their absorbance at 324 nm was read. A suitable blank was made in all runs.

The total phenolics soluble in water and in 80% methanol were extracted by refluxing one gram of ground coffee with 50 ml of the solvent for 15 min. The residue was refluxed twice. The combined extracts were diluted to 200 ml with the solvent and an aliquot of 1,0 ml was taken for total phenolics estimation. The method used was that of SWAIN and HILLIS (20) adapted by AMORIM (21).

The partially hydrolyzable phenolics were extracted according to the procedure of MOLOT (22) except for the estimation of the phenolics where the FOLIN-CIOCALTEU (23) reagent was used. The standard curve was prepared with catechol.

The total soluble carbohydrates in 80% methanol were estimated according to the procedure of DUBOIS et. al. (24). One gram of ground coffee was extracted three times for 5 minutes each time with 40 ml of the solvent. The combined extracts were diluted to 200 ml and 10 ml of this was diluted to 100 ml; 2,0 ml aliquots were taken for the estimation of total carbohydrates. From the extracts of the 200 ml dilution, 1,0 ml aliquots were taken for the estimation of reducing sugars (reducing power) by the HODGE and HOFREITER (25) method. Three extractions of each sample were made for both soluble carbohydrates and reducing sugars determinations.

The polysaccharides were extracted (hot 0,5% ammonium oxalate) according to the procedure of WOLFROM et. al. (26) and SHADAKSHARASWAMY and RAMACHANDRA (27). The DUBOIS et. al. (24) method was followed for the estimation of polysaccharides.

The total nitrogen was determined by the microkjeldahl method adapted by MALAVOLTA (28).

The proteins soluble in phosphate buffer 0,01 M, pH 7.0 10% NaCl and 1,0% NaOH, were extracted using 15 ml of solution for each gram of ground coffee and shaken for 2 hours. After centrifugation, (3000 rpm, 15 min) the supernatant was precipitated by one equal volume of 10% trichloroacetic acid (for the 1,0% NaOH soluble proteins, 20% TCA was used) and left overnight at 0-5°C. The precipitated proteins were centrifuged for 15 min, at 3000 rpm and the supernatant discarded. The total nitrogen was estimated by the microkjeldahl method and protein content was found by multiplying the nitrogen content by 6,25. Three replications were made for each sample.

For the electrophoresis in agar-gel, one gram of ground coffee mixed with sand was ground in a mortar with 5 ml of phosphate buffer 0,05 M, pH 7.0. The extract was passed through a cheese cloth and centrifuged at 3000 rpm for 15 minutes. Three drops of supernatant were applied in a 1% agar prepared with phosphate buffer 0.05 M, pH 7.0. A current of 20 mA and of Amido Black 10B in 7% acetic acid was used to locate the proteins. A 7% acetic solution washed out the remaining dye. The distance of the front protein to the start point was measured (mm). The signal (+) or (-) was given depending upon the direction that the protein moved (+) toward the anode, and (-) toward the cathode.

The statistical analysis was performed in a IBM-1130 computer. Four treatments were considered, one of each standard coffee quality. Each standard coffee quality was represented by 6 different samples with 2 or 3 replications depending on the compound considered.

RESULTS AND DISCUSSION

Tables I and II shows all chemical estimations of 24 samples (6 of each cup quality standard) on a dry weight basis. The chlorogenic acid isomers and soluble polysaccharides found in the three best and in the three worst coffees are shown in Table III.

CARBOHYDRATES

The amount of total free carbohydrates and reducing sugars did not differ among the different qualities of coffee beverage (Table I). However, the reducing sugar of the Hard coffee was greater than the other coffees, almost reaching the 5% level of significance. No difference on polysaccharides was found between the 3 best coffees and the 3 worst coffees (Table III).

This work indicates that apparently no relationship exists between total free carbohydrates, reducing sugar (Table I) and soluble polysaccharides in hot 0,5% ammonium oxalate (Table III) and the quality of the Brazilian coffee.

fee. NAVELLIER (29) has suggested that the carbohydrates may not contribute to any specific flavour of coffee, but the hypothesis that the relationship between these carbohydrates and other (s) compound (s) be important for such a variation, was not excluded. The results obtained under the conditions of the present work indicate however that these carbohydrates probably contribute to the coffee flavor in a general manner, and not specifically by modifying the quality of the beverage.

PHENOLIC COMPOUNDS

The total chlorogenic acid in the best coffee was lower and significantly different from the others at 5% level (Table I). The Hard, Rioy and Rio coffees did not differ statistically from each other. No difference in the isomers of chlorogenic acid was found (Table III). Also, no difference was found among the coffees as far as the total phenolics (water and 80% methanol) is concerned, but the partial hydrolyzable phenols were lower in the Rio coffee (Table I).

Among the phenolic compounds of green coffee, the chlorogenic acid is found in the greatest amount. Furthermore, a part of it decomposes on roasting (LENTNER and DEATHERAGE (30)). Some of the compounds possibly formed by its decomposition, have already been detected in the aroma of coffee (SMITH 31).

The fact that some components resulting from chlorogenic acid degradation were found in the aroma complex of coffee should not be considered as definite indication of the importance of chlorogenic acid for the flavour of coffee, even though a distinct probability that it is so exists.

An interesting observation made by SMITH (31) at the First International Colloquium on the Chemistry of Coffee clearly shows that the ratio of chlorogenate of caffeine and potassium chlorogenate is greater in robusta coffees than in arabica. On the other hand, it is well known that arabica coffees have a better position in the trade than robusta because its flavour is more appreciated.

Although the robusta coffee has more chlorogenic acid than the arabica, this fact alone is not sufficient proof that the difference in taste between these two coffees is due to chlorogenic acid, because other components such as caffeine or polysaccharides SHADAKSHARASWAMY and RAMACHANDRA (27) are also different.

FELDMAN et.al. (32) in a study of arabica coffees observed that while in "Santos" coffee 5,56% of chlorogenic acid (3-caffeoylquinic acid) was found, for the Colombian coffee the percentage was 3,77. It is well known that pulped coffee generally is better than unpulped ones VILLAR and FERREIRA (33) also found lower percentages of total chlorogenic acid in Brazilian Soft coffee than in the other qualities.

CHASSEVENT et.al. (34) found no statistical difference on total chlorogenic acid between pulped and unpulped robusta coffees. They observed however that pulped beans gave a better beverage.

These apparently conflicting results are probably due to the varieties of coffee studied or because the important factor is not chlorogenic acid per se, but the ratio of chlorogenic acid with other (s) compound (s). The ratio of chlorogenic acid with the other chemical compounds estimated in this work had some relationship with the quality of the beverage, but the means were not statistically different. For example: The ratio of total free carbohydrates / total chlorogenic acid for the beverage qualities were: Soft - 1,58; Hard - 1,38, Rioy-1,46; and Rio - 1,36. The ratio of total chlorogenic acid / soluble proteins in sodium chloride was: Soft-1,98; Hard -2,02; Rioy -2,10 and Rio -2,29. The ratio of total chlorogenic acid / soluble proteins in sodium hydroxide was: Soft - 1,51; Hard-1,61; Rioy - 1,78 and Rio - 1,91.

The higher content in total chlorogenic acid in the poorer coffee qualities in Brazil, may be explained by the attack of *Fusarium* sp. in the berries. KRUG (35,36,37) showed that the Hard, Rioy and Rio coffees had a great infestation of this fungi that the best coffees. It is known that mechanical and chemical injuries caused by microorganisms affect the plant metabolism, inducing them to produce more phenolic compounds (URITANI 38) and KUC (39). It is possible that phenolics other than chlorogenic acid are also produced and may interfere in the absorbance at 324 nm. These compounds may or not contribute substantially to cup flavour.

The relationship found by GOLDSTEIN and SWAIN (40) on the polymerization of phenolic substances with the ripening of fruits does not seem to be related with the present work. No difference, in total phenolics soluble in water and in 80% methanol were found in the different quality of coffee standards.

SOLUBLE PROTEINS

The soluble proteins in phosphate buffer 0,01 M, pH 7.0 found in the green coffee was not statistically different in the coffees studied (Table II). A significant difference (at 5% level) was found however, between the Hard and Rio coffees on the 10% NaCl soluble proteins. The 1% NaOH soluble proteins was greater in the Soft and Hard coffees than in the Rio coffees (at 1% level). Furthermore, the mean of Rio coffee was not different from that in the Rioy coffee.

The total nitrogen content was not significantly different among the green coffee studied in relation to the cup quality.

The investigation of BHATIA and ULLAH (41) in tea and of FORSYTH et.al. (42) in cocoa showed a decrease in

soluble phenols and proteins while fermentation proceeds.

The undesirable fermentation by *Fusarium* sp. which leads the coffee to the Rioy and Rio tastes (KRUG 35, 36, 37) seems to act differently in coffee. In cocoa (FORSYTH et al. (42)), while fermentation takes place, the interaction of polyphenols and soluble proteins is evident and soluble proteins as well phenolic substances decrease with time. In this work, less soluble proteins (10% NaCl and 1% NaOH) was found in the poorer coffee, although no change occurred in soluble phenols. However, the partial as well as the total (not shown in Table I) hydrolyzable phenols are lower in the worst coffees. At least one explanation can be given for these apparently contradictory results. It is well known that plants have phenolic compounds in free and glycosylated form. If one considers two coffee samples harvested under very good conditions, both have the same free phenol and glycoside content. If one of the samples is subjected to a bad treatment (undesirable fermentation, for example) the galactosidases of the microorganism may attack the glycosides (MOLOT (43)), and then, the free phenolic compounds may react with the polyphenol oxidase system. The result of such reactions may have two consequences: 1. Insolubilization of many proteins by reactions with the quinones formed. 2. Inactivation of the polyphenol oxidase. AMORIM and SILVA (15), ROTEMBERG and IACHAN (16) in Brazil and SANINT and VALENCIA (17) in Colombia observed that the spoiled coffee had lower enzymatic activities than the better ones.

The schematic drawing in Fig. 1 illustrates this hypothesis.

The Folin-Ciocalteu reagent reacts only with free phenols and not with glycosides because all their hydroxyl groups are blocked.

This explanation may account for the results obtained for soluble proteins, total soluble phenolics (water and 80% methanol) and partial hydrolyzable phenolics in relation to attack by fungi, and quality of the beverage. But, if one considers the chlorogenic acid content, it must be added that the injured berries may produce phenolic compounds which may not be chlorogenic acid but absorb near 324 nm and have a low extinction coefficient with the Folin-Ciocalteu reagent. The problem of total phenolic estimation with Folin-Ciocalteu reagent was discussed by GOLDSTEIN and SWAIN (40) and AMORIM (21). It is difficult to interpret these results because of the fundamental acid and phenolic compounds.

ELECTROPHORESIS OF SOLUBLE PATTERNS

The electrophoretic patterns of soluble proteins from different coffee qualities shown in Table II and Figures II and III are significantly different at the 1% levels. The Soft coffee produces a pattern different from the Hard and Rio. If the Hard coffee is excluded, it is pos-

sible to see the linearity from the Soft to the Rio coffee. Proteins of the best coffees run farther and toward the positive pole than those of the worst which run toward the negative pole.

The classification of Hard coffee presents a problem to the coffee tasters. The specific characteristic of this coffee is its astringent taste not found in Soft coffees. However, some coffees have no astringency while the taste and aroma is not that of Soft coffee. Furthermore these coffees can not be classified as Rioy or Rio because they lack the Rio aroma. In this case, the coffee tasters classify them as Hard considering that in the quality scale it occupies an intermediate position. (A.A. Teixeira personal communication).

The origin of these problems may be the diversity of the beans that yield this kind of coffee. Some reports, associated it to the attack of fungi (KRUG 35, 36, 37) other to immature beans, "ardidos" beans and black beans (LAZZARINI and MORAES 44), GRANER and GODOY (45), GARRUTI and GOMES (46) and TEIXEIRA and PIMENTEL GOMES (47) and still others to drying temperature (FERRAZ and VEIGA (48)). This problem remains to be solved.

AMORIM and SILVA (15), ROTEMBERG and IACHAN (16) and SANINT and VALENCIA (17) found a positive correlation between the polyphenol oxidase activity and the quality of arabica coffee. Based on these findings some assays with electrophoresis in agar-gel with soluble proteins were carried out with the objective of elucidating the different protein patterns in relation to the quality of the beverage.

The review made by MASON (49), BOUCHILLOUX (50) and CORSE (51) on polyphenol oxidase, and more recently the discussion on the mechanism of the action of this enzyme presented by MAELSTROM and RYDEN (52), showed the complexity of such mechanism which involves primary and secondary reactions when the substrate is oxidized by the polyphenol oxidase complex. Furthermore, the complete mechanism is yet to be correctly understood.

FORSYTH (53), on the other hand, has called attention to the importance of the oxidation of phenolic compounds in cocoa and tea during fermentation, and the effect of these reactions on the quality of the product. The oxidation of phenolic compounds and their polymerization followed by protein insolubilization was observed.

The problems caused by phenolic compounds in the extraction and purification of proteins, chiefly enzymes, have been mentioned in several papers. (JONES et al. (54)), LOOMIS and BATTAILE (55) and LAM and SHAW (56).

The proteins may combine reversibly with phenolics by hydrogen bonding (LOOMIS and BATTAILE (55)) or irre-

versibly by oxidation and further covalent condensations (WOOD and INGRAHAM 57).

Due to the great amount of phenolic substances found in coffee seeds the extraction of proteins and enzymes suffer many interferences. The oxidation of phenolics is more intensive in the good coffees (Soft) than in the poor (Rio). This fact is probably due to higher apparent activity of the polyphenol oxidase in the good coffees.

The chlorogenoquinones and caffeoquinones formed by chlorogenic and caffeic acids enzymatic oxidation undergo reactions with aminoacids (PIERPOINT 58). With the exception of lysine and cysteine, the majority of the aminoacids reacts with the α -amino group. This reaction competes with the polymerization of the quinones. Other secondary reactions also take place. Cysteine reacts with quinones by its thiol group (PIERPOINT 58). PIERPOINT (59) also reports on how these quinones react with proteins discussing the factors that may affect this reaction.

Due to the fact that the best coffees show higher activities of the polyphenol oxidase that the worst, a higher phenolic oxidation may occur during protein extraction. Furthermore, a great amount of quinones may be formed and react with the proteins changing their electrical charge. PIERPOINT (59) showed that chlorogenic acid may attach to the protein by covalent bonds. The bond is between the carbon 6 of caffeic acid and the amine group of the aminoacids of the proteins. The chlorogenic acid may be oxidized before or after the attachment to the aminoacid.

Fig. IV shows the probable linkage of chlorogenic acid to the proteins.

These facts may help to explain why the soluble proteins in the best coffees go to the positive pole or run faster than the proteins of the poorer coffees.

The oxidation and further bonding with proteins is probably more important in the case of this work. Although less chlorogenic acid was found in the best coffees, the activity of the polyphenol oxidase was higher.

Recently, JONES and LYTTLETON (60) observed that if the polyphenol oxidase was inactivated by sodium diethyldithiocarbamate, the fraction 1 of leaf proteins would show two different bands and run slowly on polyacrilamide gel electrophoresis. The authors interpreted this fact reasoning that the oxidized phenolics increase the electrophoretic mobility of the fraction 1 or leaf proteins.

A serie of assays was carried out in order to check the possibility that oxidized phenolics may be bound to proteins changing their electrophoretic pattern.

In the first experiment ground coffee (Soft and Rio) was

extracted with phosphate buffer 0,05 M, pH 7.0 and then treated with ascorbic acid and soluble polyvinylpyrrolidone (PVP). The results are shown in Fig. V.

The 0,25% ascorbic acid treatment dropped the pH to 6,0 and altered the behaviour of the Rio coffee proteins but not of the Soft coffee. The soluble PVP completely changed the pattern of the proteins of both coffees. PVP is largely used in enzyme extraction to avoid the action of polyphenol oxidase on phenolics (LOOMIS and BATTAILE (55)). This polymer binds chiefly to phenolic compounds, but it may also be bound to proteins (LAM and SHAW (56)). Because PVP combines with proteins, it is difficult to know whether the proteins moved to the cathode because of the PVP bonding to phenolics leaving the protein free to move by itself or if the protein migration to the cathode was due to the bonding effect of PVP to protein. It is possible that PVP carried both proteins and phenolics to the cathode. From the ascorbic acid data we may infer that a probable reducing effect took place at least for the Rio coffee.

In order to separate the reducing effect of ascorbic acid and pH, another experiment was carried out and the results are shown in Fig. IV.

This results clearly shows that the ascorbic acid had a great effect on the pattern of the proteins from both coffees. It seems that if the phenolics are not oxidized the proteins move to the cathode. (The phenolics to the anode) but if they are oxidized, they may bind to the protein and change its electric charge.

To verify this hypothesis, other reducing agents were used. Fig. VII shows the results obtained.

The data shown in Fig. VII indicates that apparently the inhibition of the polyphenol oxidase or the reduction of the phenolics immediately oxidized, completely change the protein charge.

The use of 2-mercaptoethanol was effective as cysteine (Fig VII and VI) and ascorbic acid.

When insoluble PVP (Policlar AT) was used, almost no change took place, even when it was used in the extraction procedure. ANDRESEN and SOWERS (61) observed that the best pH to bind phenolics to PVP is in the range of 3,5 to 4,0. The pH of the present assay was 7.0 in order to avoid protein precipitation. HULME and JONES (62), JONES et.al. (54) and FERGUSON (63) have observed that different brands or factory batches of PVP showed different behaviour with phenolics and proteins (enzymes) when used in extraction procedures.

In order to check the action of ascorbic acid in semi purified proteins and to avoid the interference of polyphenol oxidase, an experiment was carried out with bovine serum albumin and casein. Fig. VIII shows the re

sult obtained.

No difference in patterns was observed when ascorbic acid was used. However, the treatment with ascorbic acid seems to cause a slight decrease in the amount of protein dyed by the Amido Black 10 B.

Water extracts with and without ascorbic acid from Soft and Rio coffees were chromatographed in paper (BAW - 4/1/2.2/v/v/v) and the following observations made: In water extract without ascorbic acid treatment, the chlorogenic acid and its isomers was greater in Rio coffee than in the Soft coffee. However, when ascorbic acid was used, the amount of chlorogenic acid and its isomers were almost the same in both coffees. This result corroborated the findings in agar-gel electrophoresis.

It seems evident that the action of polyphenol oxidase on phenolic compounds during the extraction of proteins and further linkage of the oxidized products with the proteins is responsible for the different patterns shown in Fig. II and III.

Considering that these data are preliminary, it is very difficult to present a definite hypothesis as to how the chemical composition and quality of the beverage of Brazilian arabica coffee are related. One can only speculate that the interaction of phenolics with proteins might have some effect on taste and aroma. Two reasons can be offered:

- A) proteins and phenolics are degraded at greater extent on roasting, and,
- B) the importance of amino acids and proteins on the taste and aroma of foods is well known. The hypothesis that some other factor not related to beverage quality affects the compounds estimated in the present work cannot be excluded.

CORRELATION COEFFICIENTS

The correlation coefficient of all chemical estimations was calculated for all samples. Table IV shows the significant interactions.

It is interesting to note that the total N content is highly correlated with soluble proteins, although no correlation was found between total N and quality of the beverage but NaCl and NaOH soluble proteins were lower in the poorer coffees.

No explanation could be found for the interactions of total free carbohydrates and phosphate buffer and NaOH soluble proteins.

An interaction of total chlorogenic acid and total phenolics was expected. It is interesting to note however that the correlation with methanol soluble phenolics is narrower than with water soluble phenolics. This may indicate that the extraction of chlorogenic acid with methanol carries less interfering substances than water extracts.

All soluble proteins were correlated with each other from 5% to 0.1% significance level.

Although significant at 5% level the total water soluble phenols was poorly correlated with the methanol soluble phenols.

The hydrolyzable phenols were not correlated with any estimated compound.

CHEMICAL ESTIMATION ON NITROGEN BASIS

All chemical estimations were calculated on a total nitrogen basis, but no significant differences were found. Table V shows the results.

MULTIPLE REGRESSION ANALYSIS

A preliminary study using the multiple linear regression analysis was applied to all chemical estimations in order to offer an explanation to the variation of the quality of the beverage in relation to the chemical composition of the green coffee.

The following model was used:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6 + b_7x_7 + b_8x_8 + b_9x_9 + b_{10}x_{10} + b_{11}x_{11} + e_{ij}$$

Where

Y = average of 24 values given by the coffee tasters

X₁ = Total free carbohydrates

X₂ = Total nitrogen

X₃ = NaCl soluble proteins

X₄ = Phosphate buffer soluble proteins

X₅ = Reducing sugars

X₆ = Total chlorogenic acid

X₇ = Water soluble phenols

X₈ = Methanol soluble phenols

X₉ = NaOH soluble proteins

X₁₀ = Hydrolyzable phenols

X₁₁ = Electrophoresis of proteins

e_{ij} = Experimental error

The number of observations was 24, corresponding to the 24 samples studied.

Statistical analysis were made with 11,10,9, etc. (chemical estimations) variables. The best result was found when total nitrogen estimations were omitted.

The following results were observed :

1. Variance analysis

Source	D.F.	S.S.	M.S.	F.
Regression ($X_1 X_3 \dots X_{11}$)	10	28.1385	2.8138	2,95 *
Error	13	12.3860	0.9527	
Total	23	40.5246		

* Significant at 5% level

2. Coefficient of determination proportion of the total sum of square attributable to regression)

$$R^2 = 0.6943$$

in percentage

$$0,6943 \times 100 = 69,43\%$$

This value means that 69,43% of coffee quality variation can be explained by the multiple linear equation.

3. Coefficient of multiple linear regression

$$R = 0.8376$$

4. Parameters, estimated values, error and T test (Table VI).

If all estimated compounds are considered, with the exception of total nitrogen, the chlorogenic acid depressed the quality of the beverage and the total water soluble phenolics contribute to increase the cup quality. This apparent paradoxical result may be explained by the covariance and the interactions with all other estimated components.

The observed values (Y) and the estimated values (\hat{Y}) for the quality of the beverage calculated by using the regression equation $\hat{Y} = 0,3819 + 0,2591 X_1 + 2,7983 X_3 - 2,3752 X_4 - 1,1239 X_5 - 2,8844 X_6 + 1,2796 X_7 + 0,9201 X_8 + 0,4289 X_9 + 0,0817 X_{10} + 0,0377 X_{11}$ are shown in Table IV.

By the calculated equation it is possible to differentiate the Soft and the Rio coffees from each other and from the Hard and Rioy. However, the Hard coffee cannot be differentiated from the Rioy.

Other approaches should be tried in order to find a better equation to differentiate all kinds of coffee. The

multiple non linear regression analysis is another alternative.

CONCLUSIONS

A definitive conclusion cannot yet be drawn from this exploratory work. However, many promising fronts of research related to the chemistry of green coffee and the quality of the beverage were opened.

Although no significant difference in total free carbohydrates, reducing sugars and soluble polysaccharides was found among the different samples which differ in cup quality, the Hard coffee showed higher values of reducing sugar. It seems that at least for the samples analyzed, these estimated carbohydrates in green coffee have no direct relationship with the variation on cup quality. It is possible, however, that other factors such as climate disease, nutrition, etc. which were not too severe in the year that these samples were harvested may significantly affect the carbohydrate content, and alter the cup quality.

The total chlorogenic acid was lower in the best coffee and no difference among the other three standards coffee quality was found. Although these have been some reports that high chlorogenic acid content are found in lower grade coffees, the results of the present work confirm in part these findings but not consistently.

Among the best coffees, some samples were found which showed the same chlorogenic acid content of the poorest coffees.

No difference in total soluble phenols in water and 80% methanol and on the chlorogenic acid isomers was found. Other solvents for extraction and other methods for estimations should be tried.

The partial hydrolyzable phenols and the NaCl and NaOH soluble proteins were lower in the Rio coffee. To explain these results it was hypothesized that in the lower grade coffees the glycosidases produced by the attack of microorganisms (chiefly *Fusarium* sp.) hydrolyses the glycosides of the bean. The free phenols formed are oxidized by the polyphenol oxidase and the quinones produced undergo reactions with protein aminoacids in solubilizing the complex. This assumption also explains the low activity of polyphenol oxidase in the poorest coffees; the inhibition of phenolase complex by the oxidized substrates is well known.

The results on protein patterns separated by electrophoresis confirm in part the hypothesis given above. The soluble proteins of the best coffee went toward the positive pole (anode) and the proteins from the lower grade coffees went to the negative pole (cathode) or toward the anode but at a slower rate than in the good coffees.

The experiments with reducing agents showed that the proteins of the best coffee go fast toward the anode because of the action of polyphenol acids during the extraction procedure. The quinones formed bind with proteins increasing their negative groups. The poorest coffees have generally lower enzymatic activities, for this reason there are few quinones to bind with proteins.

The apparently conflicting assumptions for the explanation of the results from soluble protein and partial hydrolyzable phenols and electrophoretic patterns may be inherent to cell compartmentation and the difference in solubility of glycosides and free phenolics, the first being highly soluble in water. In the case of the extraction procedure, the cells are broken and all compounds are mixed together. Furthermore, the time elapsed from the extraction of the protein and the start of electrophoresis is less than 30 min., whereas the time elapsed from the attack by the fungi in the field to the laboratory analysis may be several months.

It seems probable that the interaction of proteins and phenolic compounds in the green coffee may affect the quality of the beverage because both proteins and phenolic substances are degraded at a high rate on roasting.

The multiple linear regression (MLR) equation applied to all chemical estimations with the exception of total nitrogen was significant at 5% level. The coefficient of regression was: $R = 0.83$. The coefficient of determination was 0.6943 which means that 69,43% of the variation of the beverage quality depends on the compounds analysed and may be explained by the multiple linear regression (MLR) equation as calculated in the present work.

The computer analysed data, showed that the quality of the beverage is determined by the interactions of several chemical compounds found in the green coffee, and not by any single component.

The result of the MLR analysis (with ten variables) showed that among the compounds studied the ones that affected beverage quality the most were, in descending order;

1. Total chlorogenic acid (negatively)
2. Water soluble phenols (positively)
3. NaCl soluble proteins (positively)
4. Phosphate buffer soluble proteins (negatively)
5. Methanol soluble phenols (positively)
6. Protein patterns in agar-gel electrophoresis (+) (positively)
7. Hydrolyzable phenols.

The chlorogenic acid and water soluble phenols were statistically significant at 5% level.

The removal of some of these variables in the MLR analysis resulted in a relationship less efficient for the pre-

diction of beverage quality. This effect suggests the possibility that the introduction of other varieties may have similar effect or even result in an increased efficiency of the prediction.

The ideal regression equation is one that has the least number of variables, a highly significant F test and R^2 and R values approaching unity. The authors intend to follow the hypothesis indicated above in relation to the requirements of the ideal regression equation as stated here.

ACKNOWLEDGEMENT

The grant from the Instituto Brasileiro do Café, Conselho Nacional de Pesquisa (fellows to Miguel Antonio Guercio and Edson Fossa) and Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Sao Paulo (fellow to Murilo de Melo) are acknowledged.

The authors are indebted to Luiz Antonio de Moraes and Claudio Berreta for some of the analyses, and also to Prof. Z.Z. Marcos and Dr. L. Sodek for reviewing the manuscript.

Quality of the beverage	Ethanol soluble sugars %	Red. sugars %	Total chlorog. acid %	Water soluble phenols %	Meth. soluble phenols %	Hydrolyz. phenols mg/g
Soft (best)	10.96	0.82	6.94	8.06	7.95	12.74
Hard	10.51	0.96	7.59	7.92	8.26	13.24
Rioy (slight Rio)	10.81	0.85	7.38	7.93	8.02	13.86
Rio (worst)	10.06	0.83	7.42	8.08	8.07	9.29
DMS 5%	1.08	0.15	0.37	0.81	0.72	2.52
Coef. var. %	11.64	20.10	5.86	9.35	2.62	23.32
Test F	N.S.	N.S.	*	N.S.	N.S.	**

Table I. Carbohydrates and phenolic substances of green coffee (dry weight basis) in function of the quality of the beverage. Each symbol represents the mean of 18 estimations of 6 different samples pertaining to the same coffee quality. (N.S. = no significance; Probability * 95% and ** 99%).

Quality of the beverage	Phosph. buffer %	Soluble Proteins			Total N %
		10% NaCl %	1% NaOH %	Agar-gel electrophoresis (mm)	
Soft (best)	3.78	3.51	4.57	+ 5.5	2.55
Hard	3.77	3.76	4.71	- 5.8	2.66
Rioy (slight Rio)	3.77	3.51	4.14	- 1.3	2.62
Rio (worst)	3.45	3.24	3.88	- 7.1	2.55
DMS 5%	0.42	0.40	0.59	9.87	0.15
Coef. var. %	13.03	13.23	15.53	-	6.69
Test F	N.S.	*	**	**	N.S.

Table II. Soluble Proteins, (dry weight basis) and electrophoretic patterns of green coffee in function of the quality of the beverage. Each symbol represents the mean of 18 estimations of 6 different samples pertaining to the same coffee quality. (Exception for the electrophoretic patterns, where the symbols mean the average of 12 estimations of 6 different samples). (Probability * 95%; ** 99%; *** 99,9%)

Quality of the beverage	Isochlorogenic Acid II+ caffeic acid	Isochlorogenic Acid I	Neochlorogenic acid	Polysaccharides (0.5 ammonium oxalate)
Soft (best)	0.73	1.04	0.83	1.48
Rio (worst)	0.86	0.95	0.83	1.42
DMS 5%	0.13	0.12	0.16	0.20
Coef. var. %	16.34	12.60	19.28	11.17
Test F	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.

Table III. Phenolic substances and polysaccharides (dry weight basis) of green coffee in function of the quality of the beverage. Each symbol represents the average of 15 estimations of 3 different samples. (Exception for polysaccharides, where the symbols mean the average of 12 estimations of 3 different samples).

COMPOUNDS INTERACTION	r	t
Total N x NaCl soluble proteins	0.76	5.52***
Total N x Phosph. Buffer soluble proteins	0.82	6.77***
Total carbohydrates x Phosph. Buffer sol. prot.	0.53	2.99**
Total chlorogenic acid x water sol. phenols	0.56	3.22**
Total chlorogenic acid x methanol sol. phenols	0.64	3.95***
NaCl sol. proteins x Phosph. Buffer sol. prot.	0.84	7.52***
NaCl sol. proteins x NaOH sol. proteins	0.49	2.52*
Phosph. buffer sol. proteins x NaOH sol. prot.	0.55	3.12**
Water sol. phenols x Methanol sol. phenol.	0.40	2.09*
NaOH sol. protein x Total-carbohydrates	0.59	3.53**
NaOH sol. protein x water sol. phenols	0.44	2.18*

Table IV. Correlation coefficient (r) and test of significance (t) of the mean of chemical estimations of all samples (probability *95%; **99%; ***99.9%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Soft	4.31	0.32	2.65	3.18	3.14	1.48	1.37	1.79	4.97	
Hard	3.95	0.37	2.85	3.02	3.11	1.41	1.40	1.77	5.00	
Rioy	4.12	0.32	2.82	2.99	3.06	1.44	1.34	1.60	5.31	
Rio	3.94	0.33	2.92	3.19	3.16	1.35	1.26	1.52	3.67	
Test F	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.

Table V. Ratio of the estimated compounds and total nitrogen in green coffee related to the quality of the beverage (each symbol means the average of 6 different samples). Legend: 1. Quality of the beverage. 2. Free carbohydrates. 3. Reducing sugars. 4. Total chlorogenic acid. 5. Total water soluble phenols. 6. Total methanol soluble proteins. 7. Phosphate buffer soluble proteins. 8. NaCl soluble proteins. 9. NaOH soluble proteins. 10. Hydrolysable phenols (mg/g phenol) (mg/g N). N.S. = No significance.

Parameter (b)	b estimated (\hat{b})	error (\hat{b})	T test
b ₀	-0.3819		
b ₁	0.2591	0.2676	0.96
b ₂	0.0000	0.0000	0.00
b ₃	2.7983	1.3058	2.14
b ₄	-2.3752	1.3376	1.77
b ₅	-1.1239	1.1439	-0.78
b ₆	-2.8844	0.8644	-3.33 *
b ₇	1.2796	0.4388	2.91 *
b ₈	0.9201	0.5322	1.72
b ₉	0.4289	0.4313	0.99
b ₁₀	0.0817	0.0716	1.14
b ₁₁	0.0377	0.0233	1.61

Table VI. Parameters, estimated values, error and T test of the chemical components related to the quality of the beverage. * Significant at 5% level.

Quality of the beverage	no. of the sample	Y=observed values (coffee tasters)	Y=estimated values (regression equation)
	1	3.7900	3.2665
	2	3.7900	3.0880
Soft	3	3.5800	4.0326
	4	3.5000	2.8409
	5	3.5400	2.6987
	6	3.4200	3.4469
	7	2.4200	1.9393
	8	2.2500	1.8328
Hard	9	2.1700	1.8018
	10	2.0000	0.7931
	11	1.9200	1.2581
	12	1.7500	1.7396
	13	1.5800	1.1147
	14	1.2500	1.5194
Rioy	15	1.1300	1.9082
	16	1.0400	1.3854
	17	0.9600	0.9947
	18	0.6700	1.8057
	19	0.2900	1.8484
	20	0.2100	0.5222
Rio	21	0.1800	1.7407
	22	0.0800	0.0826
	23	0.0000	-0.5993
	24	0.0000	0.4579

Table VII. Observed values (Y) and estimated values (Y) for the quality of the beverage by using the calculated multiple linear regression equation.

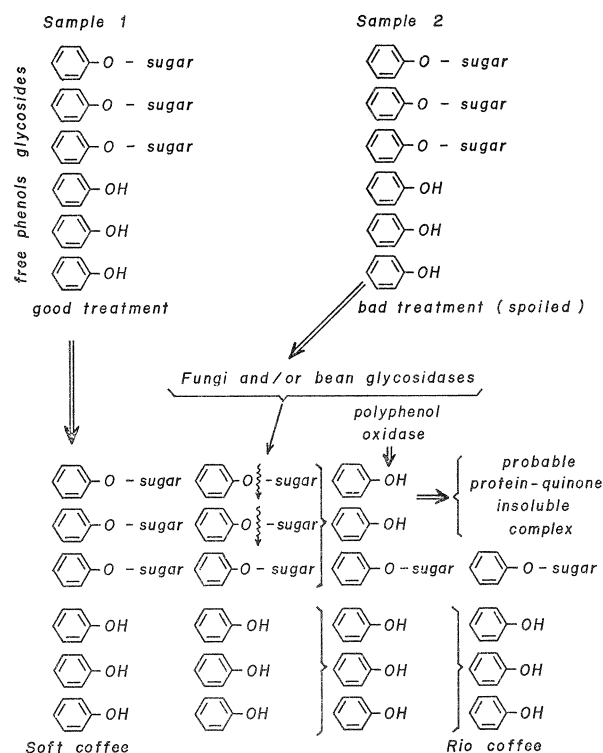


Figure 1. Schematic drawing of a hypothesis of the change of chemical composition of Brazilian coffee related to the quality of the beverage (see text for details).

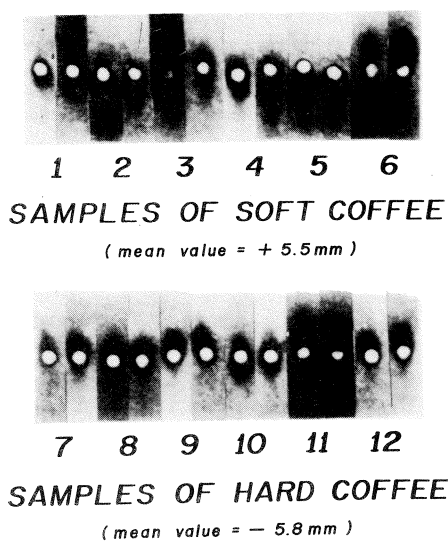


Fig. II. Electrophoretic patterns of green coffee soluble proteins for the Soft and Hard coffee standards.

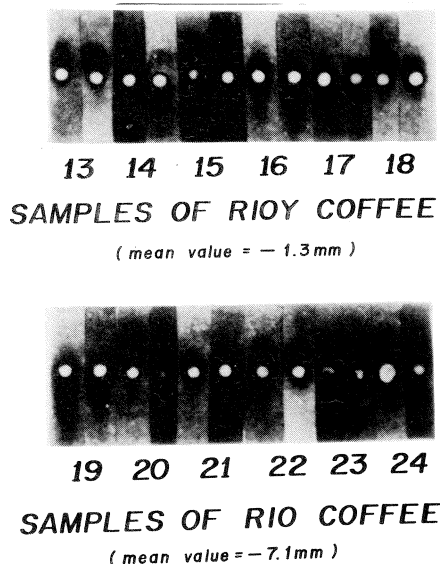


Fig. III. Electrophoretic patterns of green coffee soluble proteins for the Rioy (slight Rio) and Rio coffee standards.

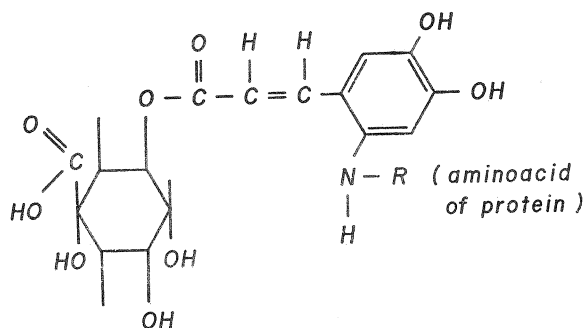


Figure IV : Covalent bonding formed by the reaction of chlorogenic acid and an amino acid of a protein (Pierpoint (59)).

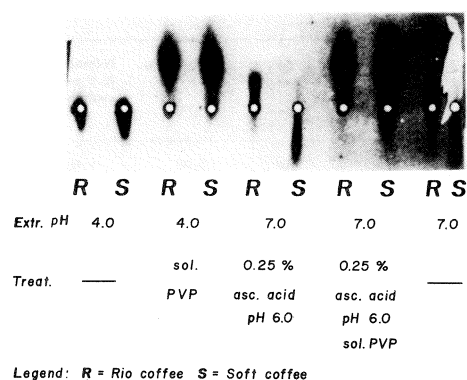


Fig. V. Electrophoretic patterns in agar-gel of soluble proteins extracted from Soft and Rio coffees and treated with ascorbic acid and PVP.

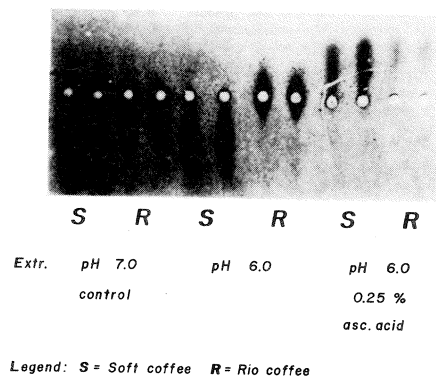


Fig. VI. Electrophoretic patterns in agar-gel of soluble proteins extracted with ascorbic acid (at different pH values) from Soft and Rio coffees.

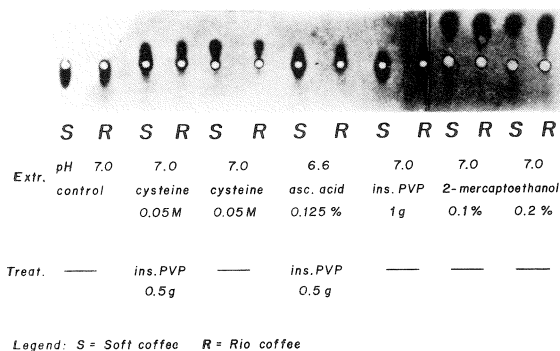
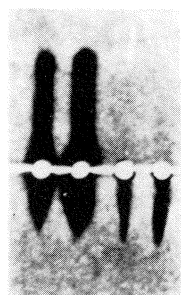


Fig. VII. Electrophoretic patterns in agar-gel of soluble proteins extracted from Soft and Rio coffees with different treatments : cysteine, insoluble PVP and 2-mercaptoethanol.



1 2 3 4

Legend: 1- Egg albumin + 0.25% ascorbic acid
 2- Egg albumin
 3- Casein + 0.25% ascorbic acid
 4- Casein

Fig. VIII. Electrophoretic pattern of semi-purified proteins treated with ascorbic acid.

REFERENCES

- CALLE H.V. Pruebas químicas para determinar la calidad de Café, *Cenicafé (Colombia)*, 1965, 7, (65), 158-160.
- CALLE H.V. Reacciones cualitativas en la determinación del aroma del café, *Cenicafé (Colombia)* 1963, 14, (3), 187-194.
- MENCHU J.F.E. La determinación de la calidad del café. Vol No. 8. Asociación Nacional del Café. Guatemala (1966) 51 pp.
- MENCHU J.F.E. e E. IBARRA. The chemical composition and the quality of Guatemala coffee. (1967) pp. 144-154. ASIC Tercera Colloque International sur la Chimie des Cafés, Trieste, juin 1967.
- ILLY E., and L. RUZZIER, Proposition d'un nouveau système d'évaluation gravimétrique des défauts du café vert. (1967) p.24-45. ASIC troisième Colloque International sur la Chimie des Cafés, Trieste, juin 1967.
- WURZIGER J., and U. HARMS, Carbonsäure-hydroxytryptamide in rohen und gerösteten Kaffeebohnen (1969) p.85-91 ASIC Quatrième Colloque International sur la Chimie des Cafés, Amsterdam juin 1969.
- NORTHMORE J.M. Some factors effecting the quality of Kenya coffee. Turrialba (1965) p.184-193.
- NORTHMORE J.M. Raw bean color and the quality of Kenya Arabica coffee. (1967) p.405-414, ASIC Troisième Colloque International sur la Chimie des Cafés, Trieste, juin 1967.
- GIBSON A., Photochemical aspects of drying east African Arabica coffees : I. The importance of integumen pigmentation. ASIC Cinquième Colloque International sur la Chimie des Cafés, Lisboa, juin 1971.
- GIBSON A., Photochemical aspects of drying east African Arabica coffees : II. Raw bean colors produced from Kahweol esteres. ASIC Cinquième Colloque International sur la Chimie des Cafés, Lisboa, juin 1971.
- ROBINSON J.B.D. Amber beans. *Kenya Coffee* (1960), 25, 91-93.
- AMORIM H.V. Nutritional status of the coffee plant and beverage quality, *Indian Coffee* (1970), 34, 331-335.
- CENTI-GROSSI M., C. TASSI-MICCO and V. SILVANO. Albumin fractionation of green coffee seed varieties by acrylamide gel-electrophoresis. *Phytochem.* (1964), 8, 1749-1751.
- RODRIGUEZ D.B., H.A. FRANK and H.Y. YAMAMOTO. Acetaldehyde as possible indicator of spoilage in green Kona (Hawaiian) Coffee. *J. Ac Food Agric.*, (1969), 20, 15-17.
- AMORIM H.V. and D.M. SILVA, Relationship between the polyphenol oxidase activity of coffee beans and the quality of the beverage. *Nature*, (London), (1968), 219 381-382.
- ROTEMBERG B., and A. IACHAN. Método químico automático para diferenciación de "Café Bébida". *Rev. Brasil. Technol.*, (1971), 2, 67-69.
- SANINT O.B. and G. VALENCIA A. Actividad enzimática en el grano de café en relación con la calidad de la bebida. I. Duración de la fermentación. *Cenicafé (Colombia)* (1972), 23, 59-71.
- OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 1970. p. 236 II Edition, W. Horwitz, Ed., Washington, U.S.A.
- MOORES R.G., D.L. McDERMOTT and T.R. WOOD. Determination of chlorogenic acid in coffee. *An. Chem.* (1948), 20, 620-624.
- SWAIN T. and W.E. HILLIS., The phenolic constituents of prunus domestica. I. The quantitative analysis of phenolic constituents. *J. Sci. Food Agric.* (1969), 10, 63-68
- AMORIM H.V. The effect of nitrogen and carbohydrate on production of phenols by plant cell cultures. A Thesis (M.S.). The Ohio State University (1970) U.S.A. p. 55
- MOLOT P.M., Recherches sur la résistance du maïs à l'helminthosporiose et aux fusarioses. II. Facteurs de résistance. *Ann. Phytopathol.* (1969) 1, 353,366.
- FOLIN O., and V. CIOCALTEU. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. *J. Bio. Chem.* (1927), 73, 627-650.
- DUBOIS M., K.A. GILLES, J.K. HAMILTON P.A. REBERS and F. SMITH. Colorimetric method for determination of sugars and related substances *An. Chem.*(1956), 28, 350-356.

25. HODGE J.E. and B.T. HOFREITER, Determination of reducing sugars and carbohydrates. "In" methods in carbohydrate Chemistry (1962), p. 380-394, R.L.
26. WOLFROM M.L., R.A. PLUNKETT, and M.L. LAVER. Carbohydrates of the coffee bean. J. Agric. Food Chem., (1960), 8, 58-65.
27. SHADAKSHARASWAMY M., G. RAMACHANDRA. Acid soluble polysaccharide of coffee seeds. Curr. Sci. (1968), 37, 583-584.
28. MALAVOLTA E., Práticas de Química Orgânica e Biológica. Centro Acadêmico "Luiz de Queiroz" Piracicaba, Sao Paulo, Brasil (1957).
29. NAVELLIER P., Coffee (1970) p.373-447. "In" Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 10, John Wiley and Sons, Inc.
30. LEINTNER C., and F.E. DEATHERAGE. Organic Acids in Coffee in relation to the degree of roast Food Research (1959), 24, 483-492.
31. SMITH R.F. Les acides chlorogéniques du café. p. 77-84. ASIC Premier Colloque International sur la Chimie des Cafés, Paris, mai 1963.
32. FELDMAN J.R., W.S. RYDER and J.T. KUNG. Importance of non-volatile compounds to the flavor of coffee. J. Agric. Food Chem. (1969), 17, 733-739.
33. VILAR H., L.A. BRANCO FERREIRA., Como o ácido clorogénico pode contribuir para avaliar o quantitativo de cafés solúveis com sucedaneos ASIC Cinquième Colloque International sur la Chimie des Cafés, Lisboa juin 1971.
34. CHASSEVENT F., J.C. VINCENT, D. HAHN, S. POUGNEAUD and R. WILBAUX. Etude de relations éventuelles gustatives ou chimiques en fonction de la préparation du café robusta au state primaire (1969) p. 179-185. ASIC Quatrième Colloque International sur la Chimie des Cafés, Amsterdam, juin 1969.
35. KRUG H.P. Cafés Duros, Rev. Inst. Café (S.P.) (1940), 26, (159), 636-638.
36. KRUG H.P. Cafés Duros II. Um estudo sobre a qualidade dos cafés de variação. Rev. Inst. Café (S.P.) (1940), 27, (163) 1393-1396.
37. KRUG H.P. Cafés Duros III. Relação entre porcentagem de microorganismos e qualidade do café Rev. Inst. Café (S.P.) (1940), 27, (165), 1827-1831.
38. URITANI I., The role of plant phenolic in disease resistance and immunity. (1961) p.98-124. Symposium. Biochemistry of plant phenol substances. V.C. Runeckles Ed. (Colorado State University), Fort Collins U.S.A.
39. KUC J., Phenolic compounds and disease resistance (1964) p. 63-77. Proceedings, symposium. Phenolics in normal and diseased fruits and vegetables V.C. Runeckles Ed.
40. GOLDSTEIN J.L. and T SWAIN. Changes in tannins in ripening fruit. Phytochem.. (1963), 2, 371-383.
41. BHATIA I.S. and MR. ULLAH. Quantitative change in the polyphenols during the processing of tea leaf and their relations to liquor character of made tea. J. Sci. Food Agric. (1965), 16, 408-416.
42. FORSYTH W.G.C., V.C. QUESNELL and J.B. ROBERTS. The interaction of polyphenols and proteins during cacao curing. J. Sci. Food Agric. (1958), 9, 181-184.
43. MOLOT P.M., Recherches sur la résistance du maïs à l'helminthosporiose et aux fusarioses. III. Mode d'action des composés phénoliques. Ann. Phytopathol (1969), 1, 367-383.
44. LAZZARINI W. and F.R.P. de MORAES. Influencia dos grãos deteriorados. ("Tipo") sobre a qualidade da "bebida" de café. Bragantia, (1958), 17, 109-118.
45. GRANER E.A. and C. GODOY Jr. Café "In" Culturas da Fazenda Brasileira (1959) p. 168-210 Edições Melhoramentos S.P.
46. GARRUTI R.S. and A.G. GOMES. Influencia do estado de maturação sobre a qualidade da bebida do café da região do Vale do Paraíba, Bragantia (1961), 20, 989-995
47. TEIXEIRA A.A. and F. PIMENTEL GOMES. O de feito que mais prejudica o café. Rev. da Agricultura (1970), 45, 3-8
48. FERRA M.B. and A. de VEIGA. Melhor bebida e maior poder germinativo do café. Diretoria de Publicidade Agrícola da Secretaria da Agricultura do Estado de Sao Paulo. No. único (1959) p.25.
49. MASON H.S. Comparative biochemistry of the phenolase complex. (1955) p. 105-184. "In" Advances in Enzymology. Interscience Publishers Inc. Vol. XVI New York.
50. BOUCHILLOUX S. Enzymatic browning reactions. Proceedings of a symposium of the plant phenolics group of North America (Plant Phenolics and their industrial Significance). (Oregon State University) (1962) p. 1-14 V.C. Runeckles Ed.
51. CORSE J. The enzymatic browning of fruits and vegetables (1964). Proceedings of a symposium of the plant phenolics group of North America, p.41-62 V.C. Runeckles Ed.
52. MALMSTROM G. and L. RYDEN. The cooperation of oxidases (1968) p. 415-438. "In" Biological Oxidations. T.P. Singer Ed. Interscience Publishers, New York.
53. FORSYTH W.G.C. Physiological aspects of curing plant products. Ann. Rev. Pl. Physiol. (1964) 15, 443-450.
54. JONES J.D., A.C. HULME and L.S.C. WOOL TORTON. The use of polyvinylpyrrolidone in the isolation of enzymes from apple fruits. Phytochem. (1965), 4, 659-676.
55. LOOMIS W.D. and J. BATTAILE. Plant phenolic compounds and the isolation of plant enzymes. Phytochem. (1966), 5, 423-438.
56. LAM T.H. and M. SHAW. Removal of phenolics

- from plant extracts by grinding with anion exchange resin. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* (1970), 39, 965-968.
57. WOOD B.J.B. and L.L. INGRAHAM. Labelled tyrosinase from labelled substrate. *Nature* (London 1965), 205, 291-292.
 58. PIERPOINT W.A. o-quinones formed in plant extracts, their reactions with aminoacids and peptides. *Biochem. J.* (1969), 112, 609-616.
 59. PIERPOINT W.S. o-quinones formed in plant extracts, their reactions with bovine serum albumin. *Biochem. J.* (1969), 112, 619-629.
 60. JONES W.T. and J.W. LITTLETON. The importance of inhibiting polyphenol oxidase in the extraction of fraction 1 leaf protein. *Phytochem.* (1972), 11, 1595-1596.
 61. ANDRESEN R.A. and J.A. SOWERS. Optimum conditions for bonding of plant phenols to insoluble polyvinylpyrrolidone. *Phytochem.* (1968) 7, 293-301.
 62. HULME A.C. and J.D. JONES. Tannin inhibition of plant mitochondria. (1963) p. 97-120. "In" *Enzyme Chemistry of Phenolic Compounds*. J. B. Pridhan Ed. Pergamon Press, Oxford.
 63. FERGUSON A.R. The nitrogen metabolism of *Spirodela ologorrhiza* II. Control of the Enzyme of nitrate assimilation. *Planta* (Berlin) (1969), 88, 353-363.

AMORIM H.V., MALAVOLTA E., TEIXEIRA A.A., V.F. CRUZ et.al. Relation entre la teneur en quelques composés organiques et la qualité de la boisson dans le café vert du Brésil. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

L'objectif de ce travail a été essayer d'établir le rapport entre quelques composés organiques (hydrates de carbone, composés phénoliques et protéines) du grain de café vert et la qualité de la boisson.

Les hydrates de carbone soluble dans l'éthanol, les sucres réducteurs et les polysaccharides acides ne changent pas parmi les cafés étudiés, en égard à la statistique. Le contenu d'acide chlorogénique total a été plus bas dans les meilleurs cafés, mais on n'a pas trouvé aucune différence dans les autres cafés. Le contenu des substances phénoliques solubles dans l'eau et dans le méthanol n'ont pas différencié parmi les cafés étudiés. Le contenu des phénols hydrolysés a été plus petit dans les cafés les plus mauvais (P-99). Le contenu de protéines solubles (tampon phosphate, 10% NaCl et 1% NaOH) a été plus petit dans les cafés les plus mauvais, mais seulement les protéines solubles dans le NaCl et dans NaOH ont été significatif pour la statistique.

L'électrophorèse en agar-gel a séparé significativement (P-99) les protéines extraites des types différents de café. A l'exception du café Dur, il a été constaté un penchant linéaire pour l'augmentation de la distance dans la direction du pôle négatif du meilleur au plus mauvais café. La conduite différente des protéines en

égard à la qualité de la boisson, semble être associée à l'action de la polyphénol oxydase qui agit, dans les substances phénoliques pendant l'extraction. Les phénols quand ils sont liés aux protéines, ils changent leur charge électrique.

Il a été présenté une hypothèse biochimique en essayant d'expliquer les transformations qui arrivent dans le mauvais café.

L'analyse de régression linéaire multiple a été accomplie par un ordinateur IBM. L'équation de régression multiple linéaire appliquée à toutes les déterminations chimiques, à l'exception du azote total, a été significative (P-95). Le coefficient de régression (R) a été 0,83 et le coefficient de détermination (R^2), 0,6943, ce qui signifie que 69,43% de la variation de la boisson dépend des composés analysés et ça peut être expliqué par l'équation linéaire multiple calculée dans ce ouvrage.

AMORIM H.V., MALAVOLTA E., TEIXEIRA A.A., V.F. CRUZ et.al. Relación entre algunos componentes de café verde brasileiro con la calidad de la bebida. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

El objetivo de este trabajo fue el de establecer la relación entre algunos componentes orgánicos (carbohidratos compuestos fenólicos y proteínas) del café verde y la calidad de la bebida.

Los hidratos de carbono solubles en etanol, azúcares reductores y polisacáridos ácidos, no cambiaron entre los cafés estudiados, en relación a la estadística. El total de ácido clorogénico fue más bajo en los mejores cafés, pero no se encontró ninguna diferencia en los otros cafés. El contenido de sustancias fenólicas solubles en agua y en el metanol no fueron diferentes entre los cafés, los cuales difirieron en la calidad de la bebida. Los fenólos hidrolizados parcialmente fueron más bajos en el café más malo, significantes al nivel de 1%.

Proteínas solubles (fosfato, 10% NaCl y 1% NaOH) fueron más bajas en los peores cafés, pero solamente las proteínas solubles en NaCl y en NaOH fueron significantes para la estadística.

La electroforesis de agar-gel separó significativamente (P-99) las proteínas extraídas de diferentes tipos de café. Exceptuando el café Duro, se observó una tendencia lineal a incrementar la distancia hacia el polo negativo del mejor café al peor. El comportamiento diferente de las proteínas en relación a la calidad de la bebida, parece estar asociado a la acción de la oxidasa de polifenol la cual actúa en el fenólico cuando están ligados a las proteínas cambian su carga eléctrica.

Se presentó una hipótesis química, tratando de explicar las transformaciones que resultan del café malo.

El análisis de regresión lineal múltiple fué llevado a cabo con un computador IBM. La ecuación de regresión lineal múltiple aplicada a todas las determinaciones químicas, exceptuando el nitrógeno total, fué significativa (P-95). El coeficiente de regresión (R) fue de 0,83 y el coeficiente de determinación (R^2), 0,6943, lo que significa que 69,43% de la variación de la calidad de la bebida depende de los componentes analizados y puede ser explicada por ecuación múltiple lineal (MLR) calculada en este trabajo.

AMORIM H.V., MALAVOLTA E., TEIXEIRA A.A. V.F. CRUZ et.al. Relationship between some organic compounds of Brazilian green coffee with the quality of the beverage. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

The aim of this work is to try to correlate some chemical components (carbohydrates, phenolic compounds and proteins) of the green coffee bean with the quality of the beverage thereof.

The ethanol soluble carbohydrates, reducing sugars and acid polysaccharides were not different statistically among the coffee studied.

Total chlorogenic acid was lower in the best coffees, but no difference found among others. Total phenolics soluble in water and in methanol were not different among the coffees which differ on the quality of the beverage. Partial hydrolyzed phenols were lower in the worst coffee significant at 1% level.

Soluble proteins (phosphate buffer pH 7.0 and 0.01 M, 10% NaCl and 1% NaOH) were statistically significant.

The agar-gel electrophoresis separated significant (at 1% level) the proteins extracted from different standard coffee types. Excluding the Hard coffee, it was observed a linear tendency to increase the distance toward the negative pole from the best coffee to the poorest. The different protein behaviour in relation to the quality of the beverage, seems to be associated to the activity of the polyphenol oxidase which acts on the phenolic during the extraction procedure. The phenolics when attached to the protein change its electrical charge.

A biochemical hypothesis on how coffee becomes poor to account for the results obtained on chemical estimations was offered. The multiple linear regression analysis was performed in a IBM computer. The MLR equation applied to all chemical estimations with the exception of total nitrogen was significant at 5% level. The coefficient of regression (R) was 0,83 and the coefficient of determination (R^2) 0,6943 which means that 69,43% of the variation of the beverage quality depends on the compounds analysed and may be explained by the multiple linear regression (MLR) equation as calculated in the present work.

AMORIM H.V., MALAVOLTA E., TEIXEIRA A.A. V.F. CRUZ et.al. Zusammenhang zwischen dem Gehalt einiger organischer Verbindungen von grünem brasilianischem Kaffee und der Qualität der Getränke. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Das Ziel dieser Arbeit war der Versuch, einige chemische Substanzen (Kohlenhydrate, phenolische Substanzen und Proteine) von der grünen Kaffeebohne mit der Qualität der Getränke in Beziehung zu bringen. Die in Ethanol löslichen Kohlenhydrate, der reduzierenden Zucker und die in Säure löslichen Polysaccharide waren statistisch nicht unterschiedlich unter den geprüften Kaffeeproben.

Der gesamte Chlorogensäuregehalt war in den besten Kaffeesorten geringer; bei den anderen Kaffeesorten aber konnte kein Unterschied festgestellt werden.

Die gesamten phenolischen Substanzen, löslich in Wasser und Methanol, waren nicht unterschiedlich unter den Kaffeesorten dafür aber unterschieden sie sich in der Qualität der Getränke.

Teilweise hydrolysierte Phenole waren geringer in den minderwertigsten Kaffeesorten, bedeutsam aber bei 1%.

Die Agar-Gel Electrophoresis trennte (bei 1%) die Proteine, extrahiert aus Kaffeetypen verschiedener Qualität.

Eine biochemische Hypothese an der Tatsache, dass der Kaffee ärmer wird, und die Resultate, durch chemische Determination erlangt, wurde dargeboten.

Die vielfache lineare Regressions-Analyse wurde durch eine IBM Computer errechnet. Die MLR Gleichung, angewandt auf alle chemischen Determinationen mit Ausnahme von totalem Nitrogen, war bei 5%. Der Koeffizient der Regression (R) war 0.83 und der Koeffizient der Determination (R^2) war 0.6943, was bedeutet, dass 69,43% des Unterschiedes der Qualität der Getränke von den analysierten Substanzen abhängig sind und durch die vielfache lineare Regression (MLR) Gleichung erklärt werden, wie in dieser Arbeit errechnet wurde.

DISCUSSION

D. REYMOND : Quería preguntarle al Dr. Amorim, si en el café Rio había notado alguno proteólisis. Midió Usted amino ácidos libres, porque sí existe la posibilidad, no es así?

H. VIANNA DE AMORIM : No, no mencioné ese aspecto. No noté proteínas en café Rio.

G.W. SANDERSON : Your theories concerning the role of polyphenol oxidase and their interaction of coffee proteins is most interesting. Usually some coloured

compounds are formed in this type of situation and I was wondering if you had noticed the development of color in these coffees which are presumed to be most active in these reactions?

H. VIANNA DE AMORIM : No, como dije anteriormente, hay una correlación general entre los granos, pero no tratamos de correlacionar el color en esta prueba. Fué simplemente cuestión de degustación y el catador no conocía el origen del café. Si ellos sabían que el café venía de una región, psicológicamente quedaban

influenciados. Y se sabía de seguro que dirían que era una buena calidad de café.

A. GIBSON : Usted ha medido las diferencias en potencial Reedock, porque sí tiene componentes entre un y dos hidróxidos polifenoles y proteínas entonces usted también debería haber apreciado un cambio en el potencial Reedock.

H. VIANNA DE AMORIM : No, no fué así.

THE DETERMINATION OF 3,4-BENZOPYRENE IN COFFEE PRODUCTS

R.G.K. Strobel
The Procter & Gamble Company
Cincinnati, Ohio 45247, U.S.A.



Rudolf G.K. Strobel

The people of the world and their governments are increasingly concerned about the quality and purity of the things they eat, and these concerns have led to improved analytical methods for the study of minor components in foods. We have been interested in 3,4-benzopyrene because of its well-known physiological activity, and because it seems to be so widely distributed in the world. This compound and a group of related polycyclic hydrocarbons form whenever organic matter is strongly heated. Therefore we thought that it might form during the normal coffee roasting process and might be present in coffee beans and beverage. Indeed, KARATSUNE and HUEPER (1), CHASSEVENT and HEROS (2), and CALZOLARI and PERTOLDI MARLETTA (3) showed 3,4-benzopyrene to be present in overroasted coffee beans, but found none in coffee beans of normal roast. However, GRIMMER and HILDEBRANDT (4), as well as FRITZ (5) were able to detect small amounts of this compound in normally roasted coffee beans.

This paper will describe a very sensitive analytical method for measuring 3,4-benzopyrene, and will give some of the results obtained by using the method on coffee products.

ANALYTICAL METHOD

The analytical method involves the collection of the hydrocarbons from a food or coffee matrix. The hydrocarbons are separated by paper chromatography, and a selected fraction is rechromatographed to concentrate the 3,4-benzopyrene. Finally, the benzopyrene is measured by fluorometry on the paper chromatogram. By using the method it is possible to detect less than 10^{-10} grams of 3,4-benzopyrene, and to measure quantities of the order of 10^{-9} grams.

As shown by the outline (Figure 1) the analysis can be done on oil, on coffee brew or instant coffee, or on solvents. An oil sample must first be saponified. Then the soap is dissolved in water and extracted with ether in a liquid/liquid extractor for 16 hours. When the starting material is coffee brew or instant coffee, no saponification is necessary; the aqueous coffee solution is simply made slightly alkaline and extracted with ether. The ether is separated, washed with water, and evaporated to dryness in Büchi Rotovapor. The 3,4-benzopyrene is in the residue. Solvents are analyzed by evaporation and examination of the residue.

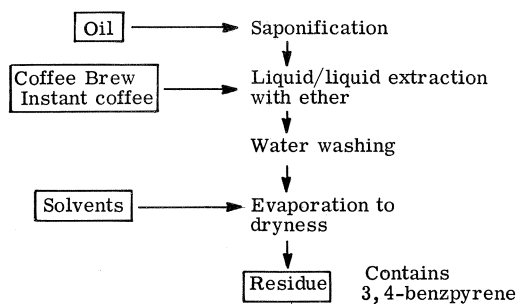


Figure 1. Isolation scheme of 3,4-benzpyrene from oil, coffee brew or solvents

The next step is paper chromatography. Two hundred mg of the residue is dissolved in 250 μ l of benzene. This solution is applied to the paper as a narrow band, near one end. Two separate spots are applied at each end of the band. Each of these spots contain 1 μ g of authentic 3,4-benzpyrene. The paper is Schleicher and Schüll Nr. 2497, a 40% acetylated paper. After it dries, the paper is developed, in the ascending direction, in methanol : ether : water (4:4:1) until the solvent has risen 12 cm above the origin. The R_f of benzpyrene is 0,1. The fluorescence of the marker spots facilitates precise location of the desired band, since the concentration of benzpyrene in the streak is usually so low that its fluorescence cannot be distinguished from the background. A typical chromatogram is shown in Figure 2.

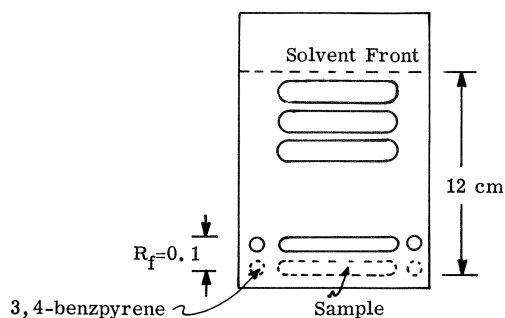


Figure 2 . Paper chromatogram for separation of 3,4-benzpyrene

The part of the paper that contains the benzpyrene is cut out, and the benzpyrene is eluted from it with hot benzene. The eluted material is applied as a small spot. to a fresh piece of the 40% acetylated paper. The same solvent system is used to develop this chromatogram and now the concentration and purity of the 3,4-benzpyrene are high enough so that it can be assayed by fluorometry.

At this point the quantity of benzpyrene can be estimated by comparing the fluorescence of the spot with the fluorescence of spots containing known amount of benzpyrene. If the quantity of benzpyrene in the unknown is between 5 and 100 ng, then the accuracy of this estimate can be plus or minus 30%.

For more precise measurements an Aminco-Bowman spectrophotofluorometer is used. The sample, still absorbed to the paper, is illuminated with radiation at 350 nm wavelength, and the spectrum of the emitted radiation is recorded, as indicated in Figure 3. For making the measurement, a 1 x 3 cm section of the spot receives the maximum intensity of the exciting beam. A reflectance measurement of $MgCO_3$ is used as an excitation intensity standard.

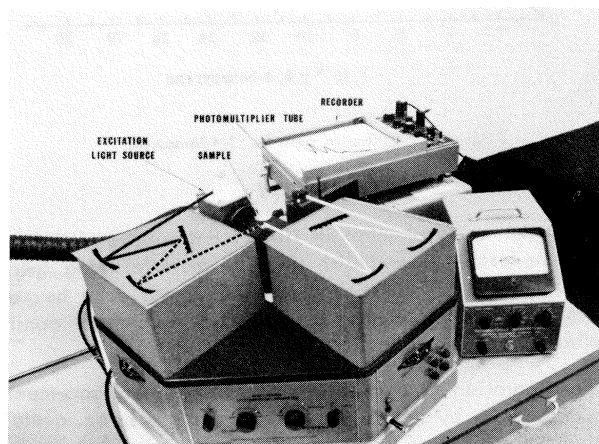


Figure 3. Aminco-Bowman spectrophotofluorometer

As Figure 4 shows, the fluorescence spectrum of 3,4-benzpyrene is very characteristic, with a strong maximum at 404nm. A calibration curve (Figure 5) was prepared, using known amounts of benzpyrene, and it is a nearly straight line function at the concentrations used.

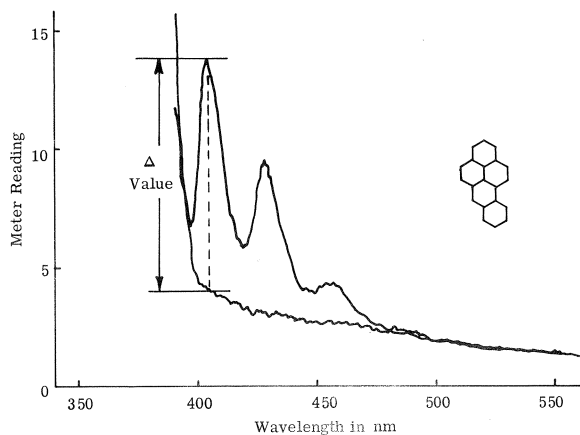


Figure 4. Fluorescence spectrum of 3,4-benzpyrene

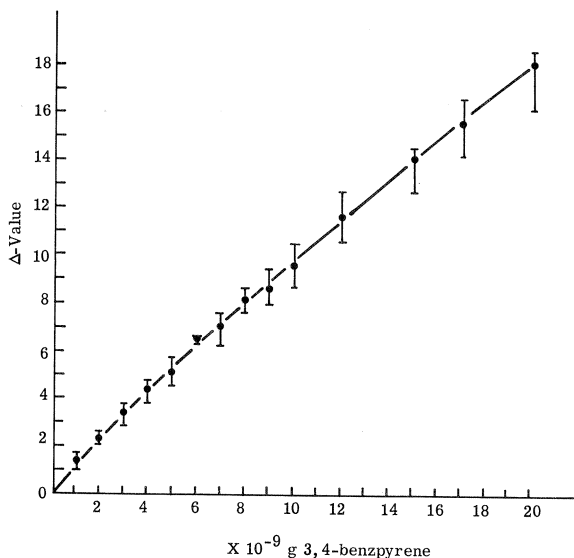


Figure 5 . Calibration curve for 3,4-benzpyrene

SPECIFICITY

Since the world abounds in fluorescent substrates, it has been necessary to establish that the material being measured is actually 3,4-benzpyrene. This was done by a combination of chromatographic and fluorometric considerations.

The separation of 3,4-benzpyrene from other fluorescent hydrocarbons by reverse-phase chromatography on acetylated paper is most valuable. 3,4-benzpyrene has an R_F value of 0.1 in this system, but most of the commonly found polycyclic hydrocarbons are more polar than 3,4-benzpyrene and have greater R_F values. Pyrene and 1,2-benzpyrene, for example, are structurally related to 3,4-benzpyrene, but they have R_F values of 0.7. Thus the chromatographic procedure not only separated the 3,4-benzpyrene from other hydrocarbons, but also helps to establish its identity.

Further evidence of the identity of the isolated material can be gained by using other chromatographic systems, such as those described by SAWICKY and WIELAND and shown in Figure 6.

Carrier	Solvent	R_F - value
Cellulose	dimethylformamide/ water (1:1)	0.8
21% acetylated cellulose	ethanol/toluene/ water (17:4:4)	0.2
40% acetylated	ether/methanol/ water (4:4:1)	0.1
Peracetylated cellulose	ether/methanol/ water (4:4:1)	0.1

Figure 6. Thin layer chromatographic procedures for the identification of 3,4-benzpyrene

Different combinations of absorbent and solvent give different and characteristic R_F values.

But the most useful method for establishing the identity of the material being measured as 3,4-benzpyrene is to look at its fluorescence spectrum. Figure 7 shows the fluorescence spectra of 3,4-benzpyrene, pyrene and 1,2-benzpyrene. They are unmistakably different. The only hydrocarbon whose spectrum resembles that of 3,4-benzpyrene is benzo(k)fluoranthene, but this compound has an R_F value of 0.7 in the chromatographic system, so it is well separated from 3,4-benzpyrene.

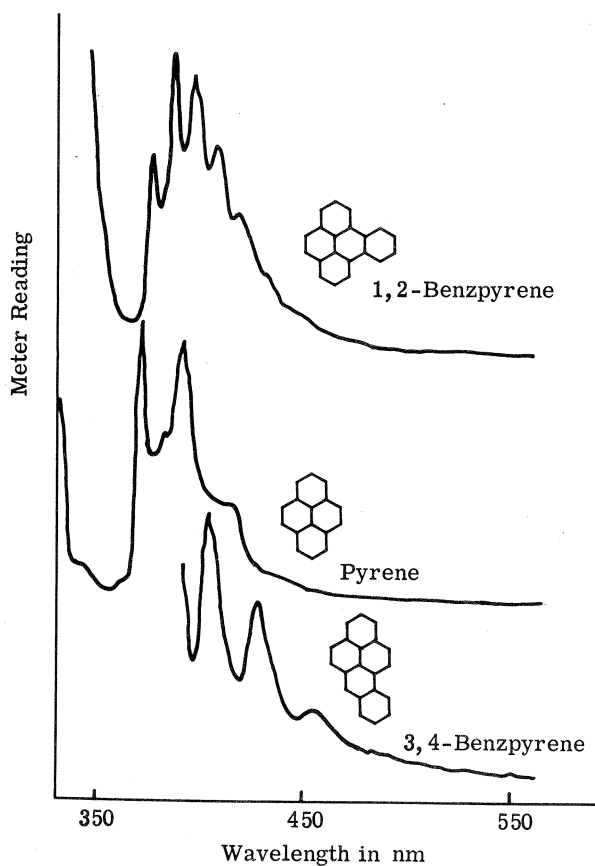


Figure 7. Fluorescence spectra of 1,2-benzpyrene, pyrene and 3,4-benzpyrene

QUANTITATION

Several experiments were done to find out whether the recovery of 3,4-benzpyrene was adequate. The liquid/liquid extraction step appeared to be one in which there was a possibility for loss of benzpyrene, but the system was checked after extraction times of 16, 24 and 70 hours. Extraction appeared to be complete after only 16 hours, since longer extraction times gave no increase in benzpyrene recoveries.

Extraction of benzpyrene from the paper chromatograms was checked in 4 experiments at levels of 5 and 10ng of 3,4-benzpyrene. Since none of the point deviated more than 16% from the calibration curve, the extraction step was judged to be quantitative.

The various distillation and extraction steps did not cause any loss of 3,4-benzpyrene. Unlike many other fluorescent materials, it is essentially non-volatile under the conditions used.

The validity of the overall procedure was established by analyzing oils that had been spiked by the deliberate addition of either 5 ug or 10 ng of benzpyrene per gram of oil. In 4 experiments, recoveries averaged 84%.

Figure 8 compares the sensitivities of several analytical techniques. UV absorption is a very precise method, but not very sensitive or selective. Gas chromatography is more sensitive by an order of magnitude, and fluorometry in solution is more sensitive by yet another factor of 10. Special adaptations make fluorometry much more sensitive, but the simple technique of making the measurement while the benzpyrene is still adsorbed on a chromatographic support gives very great increases in sensitivity. Precision and sensitivity both can be attained with the procedures described above.

COMPARATIVE SENSITIVITIES

1. UV-absorption, quantitative	10.0 ug	(1964) Sawicki, E. et al. 6)
2. Gas chromatography, quant.	1.0	(1963) Lijinsky, W. et al. 8)
3. Fluorometric measurement in solution, room temp., quant.	0.1	(1964) Sawicki, E. et al. 6)
4. Direct fluorometry on cellulose, qualitative	0.0005*	(1964) Sawicki, E. et al. 9)
5. Fluorometric measurement at cryogenic temp. 78° K, quant.	0.0013*	(1963) Eichhoff, et al. 10)
6. Fluorometric measurement in solution with special adaptation	0.005*	(1966) Fritz, W. 11)
7. Direct fluorometry on acetylated cellulose (paper) quantitative	0.001	(1966) Strobel (this paper)
8. Direct fluorometry on acetylated cellulose (powder on teflon), qual.	0.0001*	(1966) Strobel (this paper)

* Qualitative detection limit.

Figure 8. Comparative sensitivities of various procedures to determine 3,4-benzpyrene

CONTAMINATION PROBLEMS

Because the method is so sensitive, contamination problems have been severe. 3,4-benzpyrene is almost everywhere in concentrations great enough to interfere with the analysis.

Figure 9 shows the contamination levels of some reagents. Both benzene and ether contained detectable levels of benzpyrene. 1.3 and 1.5 ng/g. Around 99% of this contamination was eliminated by distillation of the solvents in glass apparatus that had just been cleaned by heating in an annealing oven for 1 hour at 580°C. A Teflon sleeve was used in the distillation apparatus instead of stopcock grease. When a sample of benzene

briefly contacted an ordinary rubber stopper it picked up a very high level of 3,4-benzpyrene. The presence of additional fluorescent material in the rubber stopper washing with Rf values only slightly higher than that of 3,4-benzpyrene required rerunning the first chromatogram for separating the contaminants from the 3,4-benzpyrene.

Materials	History	Level of 3,4-BP in ng/g
40% acetylated Chromatographic paper	as is washed	0.2 nil
40% acetylated Cellulose powder	as is washed	4.0 nil
Benzene	Reagent grade	1.3
Benzene	Distilled	0.03
Benzene	Redistilled	nil
Ether	Reagent grade	1.5
Ether	Distilled	0.001
Ether	Redistilled	nil
Benzene (Redistilled)	Used to rinse Rubber stopper	120.0

Figure 9. Contamination levels of 3,4-benzpyrene in various analytical substrates before and after purification

ANALYTICAL RESULTS

Figure 10 shows the results of analysis on several samples of instant coffee and a perked coffee. The levels of 3,4-benzpyrene in the instant coffee powders ranged from 2 to 6 parts in 10¹¹. From these we calculated the quantity of 3,4-benzpyrene that would be made from 2.1 grams of instant coffee powder, and the values ranged from 40 to 120 picograms per cup (i.e. 40 to 120 x 10⁻¹²g). The different values shown in the table are for several different random samples of commercial instant coffee production, from two different manufacturer, and, as far as we can tell, represent actual commercial products now on the market. We do not know why the values are spread out as far as they are.

Substrate	Grams used for Analysis	3,4-BP in ng/g of substrate	Calculated ug of 3,4-BP/cup (150ml cup/2.09 g)
Instant Coffee	20	0.03	.000063
Instant Coffee	20	0.06	.000125
Instant Coffee	20	0.02	.000041
Instant Coffee	10	0.04	.000083
Instant Coffee	20	0.03	.000063
Instant Coffee	10	0.04	.000083
Perked Coffee	80*	0.003	.000022

* 8 g. roast and ground used per 150 ml water.

Figure 10. 3,4-benzpyrene levels in various commercial coffees. (instant coffees and roast and ground)

Regular roasted and ground coffee was brewed, and the resulting beverage was analyzed to give the last figure in the table, which has been adjusted to the same strength of beverage as the instant coffees. It appears that the benzpyrene content of the brewed coffee is lower than the contents of the instant coffees. We suspected that this might be due to the use of coffee oil to aromatize the instant coffees. Any hydrocarbons present in the coffee beans could be expected to be in the oil phase.

Accordingly we analyzed several samples of coffee oil, with the results shown in Figure 11. These oils had been expressed from roasted coffee beans. The levels of benzpyrene in the oils were about 10 times as great as the levels in the instant coffee. Since the instant coffees contained less than 1% of coffee oil, it is clear that the level of benzpyrene in the instant coffees could not have been very much influenced by the addition of coffee oil.

Substrate	Grams used for analyses	Unsat. in %	3,4-BP in ng/g of oil
Coffee Oil	20	12.0	0.5
Coffee Oil	20	11.3	0.5
Coffee Oil	20	10.0	0.5
Coffee Oil	20	0.24	0.1
Soybean Oil	20	0.30	0.1
Soybean Oil	20	1.3	0.1
Corn Oil	10	0.41	0.12

Figure 11. 3,4-benzpyrene levels in coffee oil, soybean oil*, and corn oil*.

* commercial products

Samples of soybean oil and corn oil were analyzed for comparison with the coffee oils. The benzpyrene levels of these oils were of the same order of magnitude as the levels seen in coffee oil.

It is very instructive to compare the benzpyrene levels found in coffee and coffee oil with some of those reported in other foodstuffs (Figure 12). There were 11 to 50 parts per 10⁹ in broiled steak, 10 to 70 in charred biscuits, and 0.6 to 1.60 parts per 10⁹ of wheat, flour and bread. Bolling's results were especially interesting in showing that the level of 3,4-benzpyrene in wheat depended on where the wheat had been grown. Wheat from industrialized sites had 10 times more 3,4-benzpyrene than wheat from more remote sites.

Substrate	3,4-BP in ng/g	Author	
Charcoal broiled sirloin steak	11.1	Lijinsky, Ross (1967)	12)
Charcoal broiled T-bone steak	50.4	"	
Charcoal broiled chicken	3.7	"	
Charcoal broiled pork chops	7.9	"	
Charred matter from biscuits	10 to 72	Kuratsune, Hueper (1958)	13)
Smoked trout	2.1	Bailey, Dungal (1958)	14)
Smoked mutton	1.3	"	
Smoked cod	0.5	"	
Smoked ham	3.2	Howard et al. (1966)	15)
Dried herring	1.0	"	
Smoked meat products	0.2 to 2.9	Filipovic, Toth (1971)	16)
Industrial frying fat	4.0	Berner, Biernoth (1969)	17)
Wheat	0.68	Grimmer, Hildebrandt (1964)	18)
Flour	0.80	"	
Bread	0.97	"	
Wheat	1.44	"	
Flour	1.60	"	
Bread	1.63	"	
Wheat grown remote from industry	0.079 to 0.17	Bolling (1964)	19)
Wheat grown near industry	1.87	"	
Lettuce (dry weight)	150.00 (max. value)	Fritz, Engst (1971)	20)
Grown near industry			
Roasted malt	15.00*	Fritz (1966)	21)
Roasted malt	0.9**	"	

* coal fired roaster, no longer in use

** gas fired roaster, used presently

Figure 12. 3,4-benzpyrene levels in various foods derived from animals and plants (from the literature)

From this we can see that the level of 3,4-benzpyrene in coffee is relatively low, compared to many other foodstuffs. We can speculate that the value is low because coffee is grown in parts of the world that are far away from smoke, factories, super highways, and other forms of air pollution that put polycyclic hydrocarbons into their environments. It is also clear that the normal coffee roasting process does not involve the severe pyrolysis that can produce polycyclic hydrocarbons from almost any organic matter.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledges the assistance of Mr. F.P. Krause for the preparation of the various spectra and to Dr. N.R. Artman for the assistance with the preparation of the manuscript.

LITERATURE

1. KURATSUNE M., HUEPER W.C., *J. Nat. Canc. Inst.* 29, 436 (1960).
2. CHASSEVENT F., HEROS M., *Café, Cacao, Thé (Paris)* 7, 349 (1963).
3. CLAZOLARI C., PERTOLDI MARLETTA G., 3rd International Colloquium on the Chemistry of Coffee, Triest, June 1967, 248.
4. GRIMMER G., HILDEBRANDT A., *Dtsch. Lebensmittel Rdsch.* 62, 19 (1966).
5. FRITZ W., *Nahrung* 12, 639 (1968).
6. SAWICKI E., STANLEY T.W., ELBERT W.C., PFAFF J.D., *Analyt. Chem.* 36, 497 (1964).
7. WIELAND TH., LUEBEN D., DETERMANN H., *Experientia* 18, 432 (1962).

8. LIJINSKY W., DOMSKY K., MASON G., RA MAHI H.Y., SAFARI T., *Analyt. Chem.* 35, 953 (1963).
9. SAWICKI E., STANLEY T.W., JOHNSON H., *Microchem. J.*, 8, 257 (1964).
10. EICHHOFF H.J., KOEHLER M., *Z. Analyt. Chem.* 197, 271 (1963).
11. FRITZ W., *Chem. Techn.* 18, 689 (1966).
12. LIJINSKY W., ROSS A.E. *Fd. Cosmet. Toxicol.* 5, 343 (1967).
13. KURATSUNE M., HUEPFER W.C., *J. Nat. Canc. Inst.* 20, 37 (1958).
14. BAILEY E.M., DUNGAL N., *Brit. J. Cancer* 12, 348 (1958).
15. HOWARD J.W., TAGUE R.T., WHITE R.H. FRY Jr. B.E., *J. A.O.A.C.*, 49, 595 (1966).
16. FILIPOVITCH J., TOTH L., *Fleischwirtschaft*, 51 1323 (1971).
17. GRIMMER G., HILDEBRANDT A., *Zeitschrift für Krebsforsch.* 67, 272 (1965).
18. BOLLING H., *Die Mühle* 101, 759 (1964).
19. FRITZ W., ENGST R., *Ztschr. Ges. Hygiene u. Grenzgebiete*, 17, 271 (1971).
20. FRITZ W., *Nahrung* 12, 639 (1966).
21. BERNER G., BIERNOTH G., *Ztschr. Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 140, 330 (1969).

STROBEL R.G.K., La Détermination de 3,4-benzopyrène dans des Produits Alimentaires et dans le Café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

Un procédé pour l'identification de 3,4-benzopyrène dans diverses substances tels que les huiles végétales, l'huile de café, le café liquide, le café en poudre et les réactifs analytiques nécessaires est décrit.

Le procédé exige de 10 à 20g d'huile, de 10 à 20 g de café en poudre ou un litre de café liquide pour la recherche de 3,4-benzopyrène.

Le 3,4-benzopyrène présent dans les diverses substances est d'abord concentré. La concentration est faite par la saponification de l'huile, l'isolement des matières non-saponifiables par l'extraction liquide/liquide et ensuite la chromatographie sur le papier acétylé. Le 3,4-benzopyrène est ensuite extrait du papier, concentré et réappliqué sur papier acétylé et après une nouvelle migration chromatographique mesurée à l'aide de spectroscopie à fluorescence.

Le procédé permet la détermination de 1×10^{-9} g et la détection qualitative de moins de 1×10^{-10} g de 3,4 benzopyrène.

Les quantités de 3,4-benzopyrène trouvées dans le café en poudre sec ont rangé de .02 à .06 ng/g.

Les quantités de 3,4-benzopyrène trouvées dans des infusions aqueuses de café en grains (torréfié et moulu nor

malement) ont été de .003 ng/g.

Les quantités de 3,4-benzopyrène trouvées dans l'huile de café ont été .5 ng/g. Les quantités de 3,4-benzopyrène trouvées dans les diverses substances de café sont, en moyen considérablement plus basses que celles trouvées dans le blé, dans la farine de blé, dans le pain de blé dans des aliments fumés et dans les biftecks grillés sur feu de bois, etc.

STROBEL R.G.K., Determinación del 3,4-benzopireno en los productos alimenticios y en el café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Se describe un procedimiento para la identificación del 3,4-benzopireno en las diferentes sustancias, tales como los aceites vegetales, aceite de café, café bebida, café instantáneo y reactivos analíticos.

El procedimiento exige de 10 a 20 g de aceite, de 10 a 20 g de café en polvo o un litro de café líquido para la investigación del 3,4-benzopireno.

El 3,4-benzopireno presente en diversas sustancias aparece primero concentrado. La concentración se hace por medio de la saponificación del aceite, isolación de los materiales no saponificables por extracción líquida/líquida y enseguida la cromatografía sobre papel acetilado. El 3,4 benzopireno es extraído enseguida del papel, concentrado y reaplicado al papel acetilado y después de una nueva migración cromatográfica medido con la ayuda de la espectroscopía de fluorescencia.

El procedimiento permite la determinación de 1×10^{-9} g y la detección cualitativa de menos de 1×10^{-10} g de benzopireno.

Las cantidades de 3,4-benzopireno encontradas en infusiones acuosas de granos de café torrefactado (torrefacción normal) fueron de .003 ng/g. Las cantidades de 3,4-benzopireno encontradas en café en polvo seco fueron de .02 a .06 ng/g. Las cantidades en el aceite de café fueron de .5 ng/g. Y finalmente las encontradas en las diversas sustancias de café son en promedio, considerablemente más bajas que aquellas encontradas en el trigo, harina de trigo, pan de trigo, alimentos ahumados, y en carne asada.

STROBEL R.G.K., The determination of 3,4-benzopyrene in foods and coffee products. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

A procedure for determination of 3,4-benzopyrene present in various substrates like vegetable oils, coffee oil, coffee beverage, instant coffee and analytic reagents is described.

The procedure requires from 10 to 20 g of oil, from 10

to 20 g of instant coffee, or more or less one liter of a coffee beverage to be analyzed for 3,4-benzpyrene.

The 3,4-benzpyrene present in the various substrates is first concentrated. Concentration is done by saponification of the oil, isolation of the unsaponifiable materials by liquid/liquid extraction, and subsequent preparative chromatography on acetylated paper. The 3,4-benzpyrene is then eluted from the paper, concentrated and reapplied to acetylated paper and after chromatographic migration quantitatively determined by means of direct fluorimetry.

The procedure permits the determination of 1×10^{-9} g and the qualitative detection of less than 1×10^{-10} g of 3,4-benzpyrene.

The quantities of 3,4-benzpyrene found in dry instant coffee range from .02 to .06 ng/g. The quantities of 3,4-benzpyrene found in aqueous infusions of roasted coffee beans (normal roast) was .003 ng/g. The quantities found in coffee oil was .5 ng/g. The amounts of 3,4-benzpyrene found in the various coffee substrates are on the average considerably lower than those found in wheat, wheat flour, wheat bread, smoked foods charcoal broiled steak, etc.

STROBEL R.G.K., Die Bestimmung von 3,4-Benzpyren Nahrungsmitteln und Kaffee Produkten. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Eine Methode zur Bestimmung von 3,4-Benzpyren, das sich in verschiedenen Substraten wie Pflanzenölen, Kaffeeöl, Kaffeegetränk, Express Kaffeepulver und analytischen Reagenzien befindet, wird beschrieben.

Die Methode benötigt etwa 10 bis 20 g Öl, etwa 10 bis 20 g Express Kaffeepulver, oder etwa einen Liter Kaffeegetränk, um das 3,4-Benzpyren bestimmen zu können.

Das 3,4-Benzpyren das sich in den verschiedenen Substraten befindet wird zuerst angereichert. Anreicherung

wird erreicht durch Verseifen der Öle, Isolierung der nichtverseifbaren Fraktion mittels flüssiger Zweiphasenextraktion und schliesslich präparativer Papierchromatographie mit acetyliertem Papier. Das 3,4-Benzpyren wird dann aus dem Papier eluiert, konzentriert und wiederum auf acetyliertes Papier aufgetragen. Nach chromatographischer Trennung wird das 3,4-Benzpyren mittels Fluorimetrie direkt auf dem acetylierten Papier bestimmt.

Mit der Methode können 1×10^{-9} g 3,4-Benzpyren quantitativ bestimmt, und weniger als 1×10^{-10} g 3,4-Benzpyren qualitativ nachgewiesen werden.

Im Express Kaffeepulver wurden 0.02 bis 0.06 ng/g im regulären Kaffeegetränk (hergestellt aus Bohnen normaler Röstung) wurden 0.003 ng/g und in Kaffeeöl 0.5 ng/g 3,4-Benzpyren gefunden.

Die Mengen des 3,4-Benzpyren, die in den verschiedenen Kaffeesubstraten gefunden werden, liegen durchschnittlich weit unter den Mengen die in Weizen, Weizenmehl, Weissbrot, geräucherten Nahrungsmitteln, Beefsteaks (über Holzkohle gebraten), etc. gefunden werden.

DISCUSSION

J. WURZIGER : Haben Sie vielleicht einmal Bohnen und Samenhäutchen gemacht. Silberhäutchen. Denn Sie wissen vielleicht von der Problematik, dass es zumindest in der Bundesrepublik Deutschland so etwas gibt, dass man dadurch einen gesundheitlich besseren Kaffee macht, wenn man die Samenhäutchen abtrennt und soweit wäre es einmal interessant zu wissen, ob das bei Ihnen auch so gesehen ist?

R.G.K. STROBEL : Zur Zeit, als wir diese Studien durchführten waren die Kaffeeliebe nicht so sehr interessiert in dieser Samenhäutchenentfernung.

F. CHASSEVENT : Haben Sie auch das Benzfluorentene bestimmt?

R.G.K. STROBEL : Nein, das haben wir nicht bestimmt.

ACIDE CHLOROGENIQUE DANS DES DIFFERENTES VARIETES REGIONALES DE CAFE D'ANGOLA

H. Vilar
L. A. Branco Ferreira
Missao de Estudos Agronómicos do Ultramar
(Junta de Investigações do Ultramar)



Hernanda Vilar

INTRODUCTION

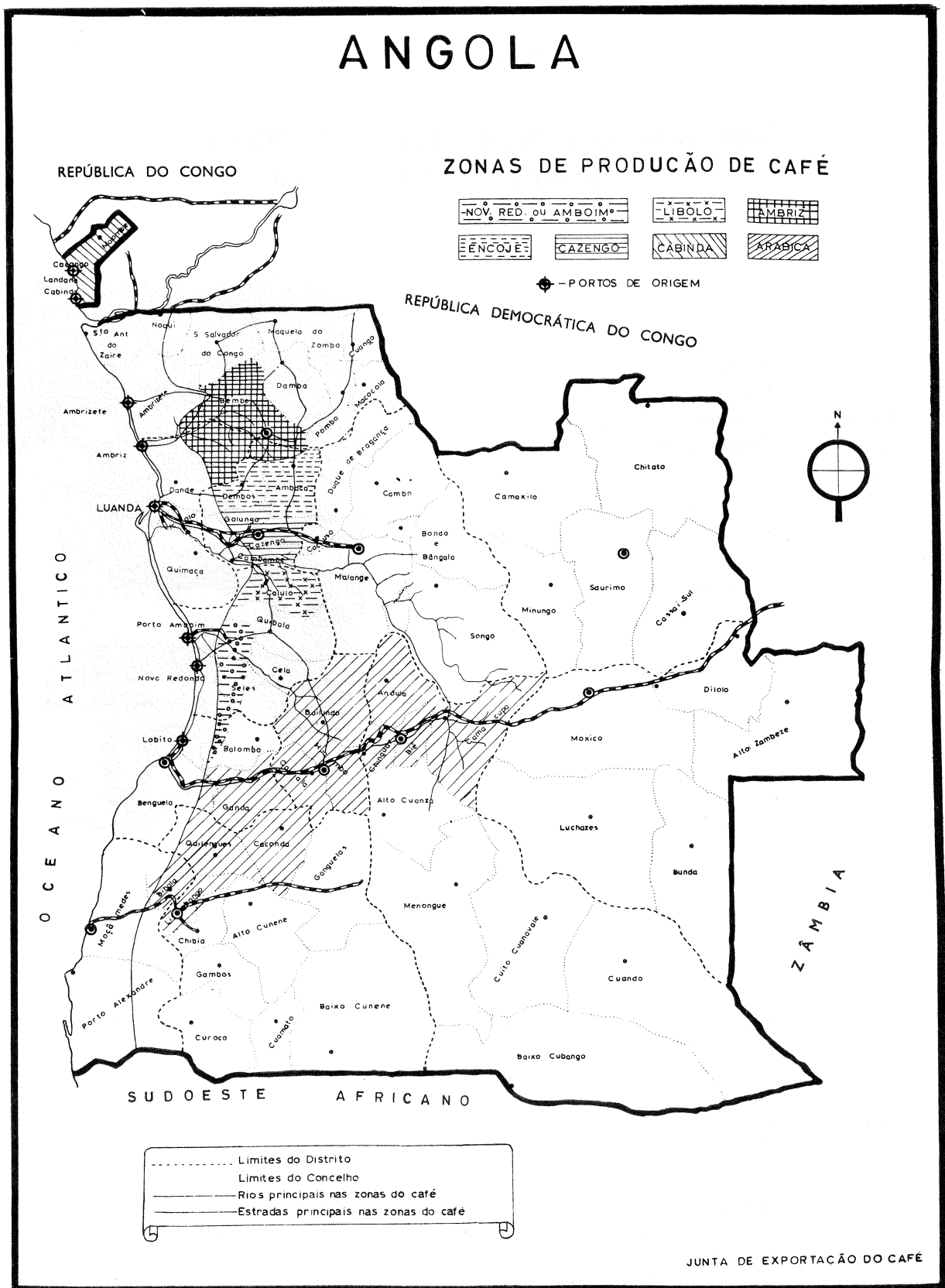
La production de café d'Angola est de l'ordre de 250. 000 tonnes annuelles et correspond à environ 31.8% des exportations globales effectuées par ce territoire portugais (17).

On tient encore compte de nos jours, dans l'Etat portugais d'Angola, des différentes variétés régionales, selon le lieu de culture, mais on tend de plus en plus à l'uniformisation du café commercial et, par conséquent à la réduction des types d'exportation (3).

Les pratiques technologiques du café se bornent à la voie sèche et à la voie humide, le premier procédé étant le plus utilisé parmi nous, 95%, à peu près, du café robusta est traité par voie sèche alors que seulement la moitié environ du café arabica est traité par voie humide ce qui correspondrait à quelques 2.500 tonnes de café traité par ce procédé (18).

Notre étude sur le café arabica et sur trois types commerciaux de café robusta—Ambriz, Amboim et Cazengo. Nous avons cherché à établir un rapport entre la teneur en acide chlorogénique et, d'une part les zones régionales considérées, d'autre part l'altitude des plantations.

ANGOLA



Le rôle joué par l'acide chlorogénique dans l'arôme du café torréfié a été signalé dans d'innombrables travaux (4,5,7,12,13,15,16...), ainsi d'ailleurs que son importance pour le rendement des extraits de café en poudre.

D'après LEHMAN (6) on pourrait même calculer ce rendement en se basant sur les valeurs de cet acide organique. Son influence sur la couleur du grain de café vert est elle aussi évidente (9,10,11,14). En outre, l'acide chlorogénique est, personne ne l'ignore, intimement lié à la caféine ce qui a incité certains chercheurs à étudier ses effets physiologiques. CZOK (2) indique que la toxicité de l'acide chlorogénique est basse et que ses effets sur le système nerveux ne dépassent pas 1/6 des effets de la caféine.

Bien qu'une dégradation progressive de ce composant du café soit la conséquence de la torréfaction, l'ordre de grandeur de la présence d'acide chlorogénique dans une tasse de café est d'environ 300 mg, ce qui équivaut à

3-4 mg/hg personne.

L'importance de l'acide chlorogénique dans les cafés nous a conduit à l'étude des cafés angolais verts et soumis à des degrés de torréfaction allant de 170°C à 250°C.

MATERIAUX ET METHODES

Les matériaux étudiés se composent de 18 échantillons de café d'Angola, soit trois Arabica et 15 Robusta, ainsi répartis : 10 de la variété régionale d'Amboim, dont 5 traités par voie humide et 5 par voie sèche; 4 de la variété régionale d'Ambriz, dont 3 traités par voie sèche et 1 par voie humide; et 1 seul de la variété de Cazengo, traité par voie sèche.

Ces cafés ont été fournis par l'Institut du Café d'Angola et leur situation est dûment indiquée dans le tableau 1.

TABLEAU I
Localisation des plantations d'où nous sont parvenus les échantillons

Echantillon N° de LABO.	Entité	Nom de la propriété	Localisation			Altitude moyenne (m)	Procédé de traitement
			Département	Arrondissement	Poste		
	<u>Arábica</u>						
1	Elísio da Silveira Pais	Faz. S. Silvestre	Benguela	Ganda	Chicuma	1450	V. Humide
2	Wilhelm Graf Von Platen "Herdeiros"	Faz. Lucipa	Benguela	Ganda	Chicuma	1850	V. Humide
3	Comp. Ind. e Agrícola de Angola, SARL	Quinta das Laranjeiras	Huambo	Vila Nova	Vale do Quêve	1600	V. Humide
	<u>Robusta</u>						
	<u>Variedade regional Amboim</u>						
4	Carlos Marques Saraiva	Faz. Cateculo	Q. Sul	Libolo	Sede (Calulo)	900	V. Humide
5	Erich Von Tiedemann "Herdeiros"	Faz. Luati	Q. Sul	Libolo	Sede (Calulo)	1120	V. Humide
6	Reiner Mannhardt	Faz. Gango	Q. Sul	Libolo	Sede (Calulo)	1150	V. Humide
7	Companhia Angolana de Agricultura (CADA), SARL	Roça Africana	Q. Sul	Amboim	Sede (Gabela)	1020	V. Humide
8	Quitila, Lda	Faz. Quitila	Q. Sul	Libolo	Sede (Calulo)	1120	V. Humide
9	Caxica, Lda	Faz. Famalicense	Q. Sul	Libolo	Cabuta	850	V. Sèche
10	J. Nunes Barata	Faz. Belo Horizonte	Q. Sul	Libolo	Sede (Calulo)	900	V. Sèche
11	Álvaro da Cruz Pacheco	Faz. Salazar	Q. Sul	Libolo	Sede (Calulo)	900	V. Sèche
12	Pacheco & Irmão, Lda	Faz. Dange Ambata	Q. Sul	Libolo	Sede (Calulo)	900	V. Sèche
13	Jessé da Silva Leite	Faz. S. André	Q. Sul	Libolo	Cabuta	900	V. Sèche
	<u>Variedade regional Ambriz</u>						
14	Soc. Agr. Com. Baptistas, Lda	Faz. S. Clara	Q. Norte	Dembois	Pango Aluquém	370	V. Sèche
15	Cirilo & Irmão, SARL	Roça Esperança	Q. Norte	Dembois	Pango Aluquém	450	V. Sèche
16	Cabral & Seabra, SARL	Faz. Montes Hermínios	Q. Norte	Dembois	Quibaxe	800	V. Sèche
17	Soc. Cafeicultora Soual, SARL	Roça Santarém	Q. Norte	Dembois	Piri	720	V. Humide
	<u>Variedade Cazengo</u>						
18	Rua & Roque, SARL	Faz. Mupepe	Q. Norte	Golungo Alto	Sede (G. Alto)	650	V. Sèche

Une partie de ces échantillons a été moulue, à l'état vert, dans un moulin MIAG et passé au tamis de 30 mailles.

Des parties aliquotes ont été soumises à des températures de torréfaction de 170°C, 190°C, 210°C et 250°C dans une batterie de quatre torréfacteurs du type PROBAT. Chacun de ces torréfacteur a une capacité de 100 gr. de café et est équipé d'un système de ventilation qui lui permet d'éliminer les fumées et d'uniformiser la température du café à l'intérieur des cylindres. Après chaque torréfaction le café a été moulu et passé au tamis de 30 mailles.

Les déterminations de l'acide chlorogénique ont été effectuées par la méthode de MOORE et al. modifiée par WEISS (1). On a préparé des courbes-étalon en partant

de lectures spectrophotométriques d'absorption dans quatre solutions respectivement dosées à 4, 8, 12 et 16 µg/ml, obtenues sur une solution-étalon ayant 80 mg d'acide chlorogénique Fluka par litre.

Afin d'obtenir des résultats comparables sur une même base de matière sèche on a déterminé la teneur en eau par la méthode classique du séchage à poids constant dans une étuve de circulation d'air graduée à 100°C 103°C puisqu'il n'existe pas encore de méthode officielle portugaise pour le café moulu.

LES RESULTATS ET LEUR APPRECIATION

Le tableau II indique les résultats numériques des déterminations effectuées.

TABLEAU II

Echantillon N° de LABO.	Café Vert		Café torréfié (à différentes températures données en degrés centigrades)									
			170		190		210		230		250	
	M.O.	M.S.	M.O.	M.S.	M.O.	M.S.	M.O.	M.S.	M.O.	M.S.	M.O.	M.S.
1	7.57	8.49	5.80	6.15	5.10	5.37	4.65	4.89	4.50	4.55	3.40	3.54
2	7.57	8.50	4.47	4.64	4.35	4.51	4.25	4.45	3.85	4.05	3.60	3.81
3	7.64	8.59	6.20	6.44	5.30	5.49	4.65	4.87	3.55	3.66	2.85	3.01
4	10.57	11.98	8.20	8.63	7.05	7.27	5.65	5.90	3.85	4.02	3.05	3.14
5	9.85	11.17	8.10	8.37	7.70	7.96	7.25	7.52	5.45	5.61	4.85	5.00
6	9.71	11.01	8.50	8.70	7.35	7.53	7.15	7.37	4.60	4.71	4.50	4.65
7	10.07	11.40	7.50	7.81	7.25	7.38	6.80	6.97	5.45	5.62	4.70	4.85
8	10.21	11.55	8.70	8.98	6.90	7.04	6.40	6.58	4.85	4.99	4.40	4.54
9	9.85	11.14	8.15	8.53	6.60	6.79	6.25	6.46	4.65	4.90	4.10	4.22
10	10.21	11.56	8.95	9.16	7.55	7.82	4.45	4.58	3.95	4.04	3.40	3.48
11	10.42	11.78	9.45	9.76	6.25	6.50	4.85	5.05	4.85	5.03	4.20	4.38
12	10.50	11.91	9.45	9.76	6.10	6.28	3.75	3.84	3.25	3.35	3.00	3.11
13	10.42	11.85	7.90	8.04	6.30	6.41	5.65	5.70	4.20	4.23	4.10	4.20
14	10.28	11.65	9.05	9.23	6.40	6.49	4.25	4.32	3.15	3.31	2.85	3.00
15	9.64	10.88	9.20	9.77	6.80	7.20	4.70	4.97	4.65	4.87	3.50	3.68
16	10.07	11.37	7.11	7.33	5.40	5.64	5.00	5.18	3.80	3.93	2.75	2.86
17	9.93	11.28	8.55	8.78	6.20	6.45	5.00	5.16	4.55	4.72	4.25	4.39
18	10.28	11.62	8.25	8.55	6.35	6.53	6.11	6.29	4.35	4.50	4.05	4.18

M.O. - donné pour la matière originale

M.S. - donné pour la matière Sèche

On remarque que le teneur en acide chlorogénique des cafés Arabica, à l'état vert, sont nettement inférieures à celles des cafés Robusta, ce qui corrobore les assertions de la bibliographie consultée.

En ce qui concerne les café Robusta, à l'état vert, on n'a pas remarqué des différences significatives entre les variétés régionales considérées, facteur à ne pas négliger dans l'uniformisation des lots commerciaux.

L'influence de l'altitude ne semble pas, non plus affecter la teneur de cet acide dans les cafés étudiés.

Quant au facteur traitement, des cafés Robusta traités par voie sèche et par voie humide ayant été comparés et les coefficients de variance (Tableau III) étant sensiblement les mêmes, on en a conclu qu'il n'affecte pas, pour les cafés verts commerciaux, les valeurs d'acide chlorogénique.

Dans le cas des cafés torréfiés, nous pensons, après analyse des coefficients de variance (Tableau III) que la plus forte uniformité à la torréfaction a lieu à 210°C pour les Arabica et à 190°C pour les Robusta, et ceci quel que soit le traitement technologique appliqué.

TABLEAU N° III

Types de Café	CAFÉ VERT		CAFÉ TORRÉFIÉ (à différentes températures, en degrés C)									
			170		190		210		230		250	
			\bar{X}	C.V	\bar{X}	C.V	\bar{X}	C.V	\bar{X}	C.V	\bar{X}	C.V
Arabica	8.527	0.66	5.74	16.84	5.12	10.44	4.74	5.24	4.09	10.91	3.45	11.80
Rob. (V.h.)	11.398	2.98	8.55	4.81	7.27	6.96	6.58	13.83	4.95	12.33	4.43	15.07
Rob. (V.S.)	11.529	2.97	8.90	9.63	6.63	9.18	5.15	16.94	4.24	15.19	3.68	16.08

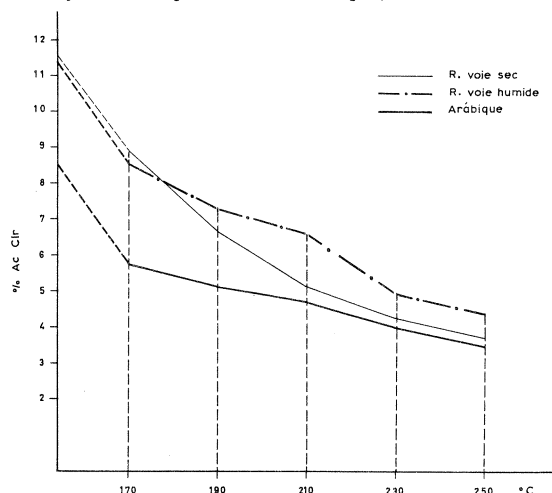
\bar{X} - moyennes

C.V - coefficient de variation

En outre pour les cafés torréfiés, l'observation des courbes moyennes dessinées au graphique 1, montre que les teneurs en acide chlorogénique vers 250°C oscillent encore entre 3,45 et 4,43%. A 190°C le chiffre de cet acide

est plus forte dans les cafés traités par voie humide tout comme à tous les autres degrés de torréfaction, que dans les cafés traités par voie sèche. Ces derniers subissent une perte beaucoup plus marquée de 170°C à 190°C.

Courbes moyennes de la dégradation de l'acide chlorogénique dans les cafés torréfiés



Nous pouvons donc affirmer, en conclusion, que cette étude semble venir à renforcer la préférence donnée aux cafés traités par voie humide car, outre leur meilleure acceptation sur le plan commercial, ceux-ci possèdent de plus fortes teneurs en acide chlorogénique facteur qui est ressenti par un meilleur rendement des extraits solubles.

BIBLIOGRAPHIE

- Association of Official Agricultural Chemists. Official Methods of Analysis. 9th ed. Washington (1960).
 - CZOK G. On the question of the share of chlorogenic acid, trigonelline and coffee oil in the physiological effects of coffee beverages. 1ère Colloque International sur la Chimie des Cafés, Paris, 3-7 mai (1965), I.F.C.C. 239-244.
 - ESTEVES B. and OLIVEIRA J.F.S. Contribuição para as características dos cafés de Angola. J.I.U. Estudos, ensaios e documentos, Lisboa (1970) 126
 - KAUFMANN C.W. Recent advances in coffee technology. *Food Technol. Champaign* (1951), 5, 4, 154-159.
 - LEE S. Role of chlorogenic acid in coffee. *Tea, Coffee Trade J.*, New York (1962), 123, 139-142.
 - LEHMANN G., HAHN H.G. Ueber die Bestimmung der Chlorogensäure und des Trigonellins. 3ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Trieste 2-4 juin (1967) ASIC 115-120.
 - MABROUK A. and DEATHERAGE F.E. Organic acid in brewed coffee. *Publications of the Coffee Brewing Institute*, New York (1956), 12.9
 - MERRIT, MABEL C. and PROCTOR B., Effect of temperature during roasting cycle components of different types of whole bean coffee. *Publications of the Coffee Brewing Institute*, New York nr.46 (reprinted from *Food Research*), (1959), 24, 6, 672-680.
 - NORTHMORE J.M. Some factors affecting the quality of Kenya Coffee. *Kenya Coffee*, Kenya, (1965), 30, 337-382.
 - NORTHMORE J.M. Photochemical aspects of coffee quality research. *Kenya Coffee*, Kenya (1966) 31, 339-341.
 - NORTHMORE J.M. Raw bean colours and the quality of Kenya arabica coffee. *Turrialba* (1968) 18, 14-20.
 - OLIVEIRA A.S. Organoléptica do café. Lisboa I.S.A. (1958) 162. Relatório final do curso de engenheiro agrônomo (mimeografado).
 - OLIVEIRA A.S. Cinco estudos sobre café. 1. O ácido clorogénico em alguns cafés portugueses verdes e torrados. *Rev. do Café Port.* Lisboa (1959) 6, 21, 66-68.
 - SOARES A.M.S. O café de Timor. Contribuições para a sua caracterização. Lisboa I.S.A. (1969) 180. Relatório final do curso de engenheiro agrônomo (mimeografado).
 - WILBAUX R., Les problèmes posés par l'appréciation des qualités du café. *Extrait des Annales de la Nutrition et de l'Alimentation* (1965), 18, 6.
 - WILBAUX R., Les caféiers au Congo Belge. *Techologie du café Arabica et Robusta*. Bruxelles. Ministère des Colonies. Dir. de l'Agriculture des Forêts et de l'élevage (1965), 213.
 - Relatório das Actividades do Instituto do Café de Angola (1971).
 - XABREGAS J., CORTE DOS SANTOS et al. Análise de algumas características dos cafés verdes de Angola. (Dep. de Est. Tecn.) Luanda (1971) 79.
- VILAR H., BRANCO FERREIRA L.A., L'acide chlorogénique dans des variétés régionales d'Angola. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.
- Dans le but d'observer le comportement de l'acide chlorogénique dans des cafés d'Angola, on a réalisé une étude dans laquelle, en utilisant la méthode de Moores et al. modifiée par Weiss, (ADAC 1960), les teneurs de cet acide ont été confrontées, aussi bien pour le café vert que pour le café grillé, le degré de torréfaction variant de 170°C à 250°C avec amplitude de 20°C.
- Cette étude a été faite sur des cafés Arabica et Robusta provenant de diverses régions écologiques et ayant subi des traitements technologiques différents.
- Le matériel d'origine, fourni par l'I.C.A. se compose de 18 échantillons dont 15 de grains de café Robusta des variétés régionales de l'Amboim, de l'Ambriz et du Cazengo, 6 d'entre eux étant traités par voie humide et 9 par voie sèche, et de 3 cafés Arabica, tous traités par voie humide. Chacun de ces échantillons de grains de café a été divisé en 6 sous-échantillons, l'un d'eux devant être analysé vert, et les autres à différentes tem

pératures de torréfaction (170, 190, 210, 230, 250°C).

Les valeurs obtenues sont données pour toutes les variétés étudiées, ainsi que l'interprétation statistique de ces valeurs et la représentation graphique de la dégradation de l'acide chlorogénique par la torréfaction.

VILAR H., BRANCO FERREIRA L.A. Acido clorogénico en variedades regionales de Angola. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Con el objeto de observar el comportamiento del ácido clorogénico en los cafés de Angola, se realizó un estudio en el cual, utilizando el método de Moores et al. modificado por Weiss (ADAC 1960), los contenidos de ese ácido fueron comparados, ambos en el café verde y en el café torrefactado, por medio de la torrefacción hecha entre 170°C y 250°C con amplitud de 20°C.

Este estudio fué hecho en cafés Arabica y Robusta provenientes de diferentes regiones ecológicas y estos cafés fueron sometidos a diferentes tratamientos tecnológicos.

El material original suministrado por el I.C.A. consistió de 18 muestras, 15 de éstas fueron elaboradas de granos de café Robusta de las regiones de Amboim, Ambriz y Cazengo, 6 muestras siendo procesadas por el método húmedo y 9 por el método seco; y 3 fueron elaboradas con granos de café Arabica, todas procesadas por el método húmedo. De cada una de las muestras de granos de café arriba mencionadas, se tomaron 6 sub-muestras, una de las cuales fué analizada en estado verde y las restantes se analizaron después de haber sido sometidas a diferentes temperaturas de torrefacción (170, 190, 210, 230, 250°C).

Los valores obtenidos son presentados de todas las variedades estudiadas, también la interpretación estadística de sus valores y la representación gráfica de la degradación del ácido clorogénico por la torrefacción.

VILAR H., BRANCO FERREIRA L.A. Chlorogenic acid in regional varieties of Angola. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

With the aim of investigating the behaviour of chlorogenic acid in Angolan coffees, a study was carried out using the method of Moores et al. modified by Weiss (ADAC 1960), to compare the content of the acid, both in green and roasted coffee, with roasting done between 170° and 250°C, with amplitude of 20°C.

This study was concerned with Arabicas and Robustas from various ecological regions, and these coffees were

subjected to different technological processing.

The original material, supplied by the I.C.A. consisted of 18 samples: 15 of these were made up of Robusta coffee beans of the Amboim, Ambriz and Cazengo regional varieties, 6 samples being processed by the wet method and 9 by the dry method; and 3 were made up of Arabica coffee beans, all processed by the wet method. From each of the above mentioned samples of coffee beans, 6 sub-samples were taken, one of these intended directly for analysis while green, and the remainder being analyzed only after being subjected to different roasting temperatures (170, 190, 210, 230, 250°C)

The values obtained and their statistical interpretation are presented for the varieties studied, and a graphic representation is given of the degradation of the chlorogenic acid with roasting.

VILAR H., BRANCO FERREIRA L.A. Chlorogensäure in den verschiedenen Kaffeesorten Angolas. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

Man hat eine Untersuchung unternommen, um das Benehmen der Chlorogensäure in den Kaffeesorten Angolas festzustellen, indem man die Mooresmethode und andere von Weiss veränderten Methoden (AOAC (1960) gebraucht hat. Man hat den Inhalt derselben Säure sowohl in Rohkaffee wie in Röstkaffee verglichen. Das Röstverfahren vollzog sich zwischen 170° und 250°C, mit Steigerungen von je 20°C.

Die Arbeit bezog sich auf Kaffee sowohl der Arabica, wie der Robustasorte aus den verschiedenen ökologischen Gegenden Angolas und sie wurden verschiedenen technischen Verfahren unterzogen.

Das Originalmaterial bestand aus 18 Muster, die durch I.C.A. geliefert wurden. 15 dieser Muster bestanden aus Robusta Kaffee aus den Gegenden von Amboim, Ambriz und Cazengo, davon wurden 6 durch einen Feuchtprozess und 9 durch einen Trockenprozess verarbeitet. Es wurden auch 3 Muster con Arabica Kaffee untersucht die durch den Feuchtprozess verarbeitet wurden. Von jedem Muster wurden 6 Musterbeispiele entnommen. Eins davon wurde roh untersucht, die Uebrigen nachdem sie verschiedene Temperaturen des Röstverfahrens (170, 190, 210, 230, 250°C) untergebracht wurden.

Die Daten und statistischen Interpretationen der untersuchten Sorten werden in dieser Arbeit vorgestellt, so wie die graphische Schrift des Verfalls der Chlorogensäure bei dem Röstverfahren.

ISOLEMENT D'UN PRINCIPE AMER CRISTALLISE DES GRAINES D'UN MASCAROCOFFEA COFFEA VIANNEYI LEROY

- (*) J. de Rostolan
(*) M. Hammoniere
(**) J. Poisson

INTRODUCTION

Les études antérieures ont rapporté la présence d'un principe amer hétérosidique, la cafamarine, dans les grains d'un caféier malgache *Coffea buxifolia* (1 à 5). La recherche des principes amers dans d'autres espèces de *Mascarocoffea*, a permis, en particulier, de mettre en évidence dans *C. vianneyi* Leroy des produits légèrement différents dont un majoritaire a pu être obtenu cristallisé

Le présent mémoire décrit l'isolement et les caractéristiques de ce produit, désigné sous le nom de mascaroside.

EXTRACTION ET PURIFICATION DE LA FRACTION HETEROSIDIQUE BRUTE A PARTIR DE GRAINES DE C. VIANNEYI

La méthode d'extraction et de purification utilisée s'inspire de celle déjà décrite (3) pour l'isolement de la cafamarine à partir des graines de *C. buxifolia* (cf. Partie Expérimentale et Tableau 1). La seule difficulté réside dans la précipitation d'un insoluble colloïdal lors du passage en milieu aqueux, qui doit être séparé par centrifugation. Après désionisation sur résines échangeuses d'ions on obtient 3,7% d'extrait (par rapport à la matière sèche d'origine), riche en produits du type cafamarine (Rf en chromatographie sur couche mince et spectre UV). Cet extrait est filtré, sur colonne de Sephadex

G 10. La courbe d'élution, contrôlée en ultraviolet sur le maximum d'absorption de la cafamarine, ne présente pas de pic bien net mais un maximum vers le 45e tube suivi d'une longue trainée. A part le début et la fin de l'élution, les fractions ne représentent pas de différences marquantes ni en UV ni en chromatographie en couche mince. L'ensemble des fractions identiques, évaporé à sec, conduit à un extrait amorphe jaune représentant environ 2% de la matière sèche.

FRACTIONNEMENT DES HETEROSIDES BRUTS

L'extrait précédent est chromatographié de nouveau, dans les mêmes conditions, sur le gel de Sephadex G 10. La courbe d'élution montre cette fois deux pics bien nets centrés, l'un sur le 34e tube, l'autre sur le 57e tube et séparé par un épaulement entre le 38e et le 45e tube. Les fractions correspondant aux deux pics sont respectivement majoritaires en produits A et D à spectre UV semblable à celui de la cafamarine et de même Rf en chromatographie sur couche mince. Les fractions intermédiaires sont un mélange d'un troisième produit C de même spectre UV et de Rf légèrement supérieur à celui de A ou D. Les taches sont peu différenciées entre elles et avec celle de la cafamarine.

Les fractions majoritaires en A et les fractions intermédiaires sont amorphes. Par contre, celles correspondant au deuxième pic, majoritaires en D, cristallisent facilement dans le méthanol. On obtient ainsi 0.31% d'un produit incolore qui, recristallisé dans le méthanol, a permis d'obtenir des cristaux de la substance D pure.

Des chromatographies successives sur Sephadex G 10 et des essais d'acétylation des fractions non cristallisables n'ont pas encore permis d'obtenir les substances A et C ou leur dérivés acétylés à l'état pur.

L'acétylation de la substance D dans les conditions ha

(*) Institut Français du Café et du Cacao- 45, bis av. Belle Gabrielle, 94130 NOGENT/Marne, France

(**) Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université de Paris-Sud. Av J-B. Clément - 92290 - CHATENAY-MALABRY, France

bituelles (anhydride acétique en présence de pyridine) fournit un dérivé cristallisable dans le méthanol.

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU MASCAROSIDE

La substance D pour laquelle nous proposons le nom de mascaroside se présente sous forme de cristaux incolores de saveur amère, F. 277 -82° (Micr. Kofler) 578-187° (H₂), c = 0,25). Le spectre UV présente une bosse unique avec un maximum à λ 278 nm (log ϵ = 4,13) et le spectre IR (KBr) des bandes à ν cm⁻¹ 3400 (large) et 1650. Ces caractéristiques sont proches de celles de la cafamarine (4).

Analyse : pour C₂₆H₃₆O₁₁, 2H₂O : calc % C55,70 :

H 7.19; O 37,11. Tr, % C56,06; H 6.91 :

O 36.85.

Dérivé hexaacétylé : C₃₈H₄₈O₁₇ : F. 202 -5° (Micr.

Kofler) (Kofler).

Spectre UV : λ max 278 nm (log ϵ = 4,15).

Spectre IR : bandes à ν cm⁻¹ 3500, 1750, 1670, 1230 1040.

Spectre RMN (CDCl₃, TMS, 60 MHz) : 5 singulets de 18 protons à δ ppm, 1,95-2,15; doublets de 1 proton à δ ppm 6,4 et 7,58 (J_{HH} = 1,5 Hz).

Le mascaroside, hydrolysé en milieu acide fournit du glucose et un mélange de plusieurs produits dont un a été isolé cristallisé. Ce dernier, de formule C₂₀H₂₄O₅ a conservé la plupart des caractéristiques spectrales du mascaroside et peut être considéré comme un dérivé de la mascarogénine.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les pourcentages sont donnés par rapport à la matière sèche, la teneur en eau ayant été déterminée par étuvage des grains broyés pendant 6 h à 103° dans une étuve Chopin.

Les spectres d'absorption en ultraviolet sont déterminés sur un spectrophotomètre ZEISS PMQ II avec enregistreur Graphisphot (GRVAM, SEFRAM).

Les chromatographies en couche mince sont réalisées sur plaques de Gel de Silice Merck F254 (Solvant I: acétate d'éthyle, acétone, acide formique, eau, 22-22-3-3 Solvant II: Butanol, acide acétique, eau, 14-1-5. Solvant III: Benzène, acétate d'éthyle, 1-1, Méthanol 6%) (4-5) (révélation par UV et pulvérisation d'acide sulfurique).

1. EXTRACTION DES GRAINES DE C. Vianneyi ET PURIFICATION DE L'EXTRAIT

576 g (Matière sèche 540g) de graines de C. Vianneyi broyées sans refus au tamis de 0.5mm, sont dégraissées par extraction à chaud, pendant 8 h avec de l'hexane. L'extractum, distillé et séché sous vide, conduit à un extrait lipidique de 71,8g (13.3%). La poudre de graines dégraissée, séchée pendant une nuit à 40°C, est extraite dans les mêmes conditions par de l'éthanol absolu conduisant à un extrait sec de 50,5g (9,35%). Celui-ci est repris par 100 cm³ d'éthanol absolu, à chaud, et laissé précipiter à la température de réfrigérateur. Après filtration et lavage du précipité par de l'éthanol absolu, le filtrat est concentré sous vide à 50 cm³ et la précipitation suivie de filtration sont renouvelées. Le filtrat, amené à sec, est repris par de l'eau permutée et l'insoluble est centrifugé jusqu'à obtention d'une solution limpide. Celle-ci concentrée jusqu'à 25 cm³, est filtrée sur colonne (L = 50cm d = 2,5 cm) de résine Amberlite IR-120 (16-50 mesh) sous forme H⁺, puis sont réunis, concentrés et filtrés dans les mêmes conditions sur résine Amberlite IR-45 (16-50 mesh) sous forme OH⁻. S'il se produit un précipité, celui-ci est éliminé par une nouvelle centrifugation. Les différents insolubles sont contrôlés par chromatographie en couche mince (Solvant I), comparativement à un témoin de cafamarine, pour confirmer l'absence de pertes en hétérosides. La solution, évaporée et séchée sous vide, conduit à 19,8g (3,7%) d'un produit jaune amorphe, présentant en chromatographie en couche mince (Solvant I et II) une tache importante ayant sensiblement la même Rf que celui de la cafamarine.

2. FRACTIONNEMENT SUR GEL DE SEPHADEX G 10

Deux opérations sont conduites successivement :

- L'extrait précédent est déposé sur une colonne de Séphadex G10 longueur 90 cm diamètre 2,5cm par fraction d'environ 40g dans 10 cm³ d'eau élué par de l'eau (vitesse 10 gouttes/mn, 400gouttes par tube) dans un collecteur de fractions. Celles-ci sont contrôlées par absorption ultraviolet sur le maximum d'absorption de la cafamarine (278nm). La courbe d'élution présente un maximum de densité optique vers le 45e tube, peu net, suivi d'une trainée jusqu'au 80e tube environ. Les fractions du 35e tube ne montrant pas de différence (UV et Rf) sont réunies, évaporées et séchées sous vide. Elles donnent 11g (2.05%) d'un produit jaune et amorphe présentant en chromatographie en couche mince (Solvant I) une tache très majoritaire, au centre d'une trainée, et de Rf similaire à celui de la cafamarine (Solvant I).
- 2,1 g du produit précédent dissous dans 5cm³ d'eau sont chromatographiés dans les mêmes conditions que a.) Deux pics d'élution sont observés en ultraviolet, l'un vers le 34e tube, l'autre vers le 57e

tube, ainsi qu'un épaulement entre le 38e et le 45e tube (Figure 1).

Cinq fractions sont réunies et évaporées à sec :

- I : 29e - 37e tubes, p = 3,34 g
- II : 38e - 44e tubes, p = 1,26 g
- III : 45e - 50e tubes, p = 0,98 g
- IV : 51e - 67e tubes, p = 3,12 g
- V : 68e - 80e tubes, p = 1,01 g

En chromatographie sur couche mince les fractions I et IV présentent chacune une tache majeure de même Rf (Solvant I). Les fractions II et III présentent une tache double, mal résolue, de Rf voisin de celui de I et IV

3. CRISTALLISATION DU PRODUIT D (Mascaroside)

Les fractions I, II, III, et V sont amorphes. Par contre IV cristallise sous forme des fines aiguilles blanches par reprise au méthanol. Celles-ci filtrées et séchées pèsent 1,69 g 500 mg recristallisées donnent 388 mg de cristaux de produit D pur (Mascaroside). Les caractéristiques physiques sont mentionnées dans le texte du mémoire.

4. PURIFICATION DE LA FRACTION II SUR SEPHADEX

La fraction II est chromatographiée dans les mêmes conditions que 2). La courbe d'élution présente un pic très net avec un maximum vers le 37e tube (Figure 2) suivi d'une traînée.

Trois fractions sont réunies :

- I' : (33e - 40e tubes) p = 0,518 g identique à I
- II' : (41e - 47e tubes) p = 0,321 g identique à II, et
- III' : (48e - 55e tubes) p = 0,180 g identique à III.

5. PURIFICATION DE LA FRACTION III ET DES EAUX MÈRES de IV

La fraction III et les eaux-mères de IV (2,94g) sont réunies et chromatographiées de nouveau, dans les mêmes conditions que 2). La courbe d'élution présente un maximum vers le 48e tube suivi d'un épaulement entre le 51e tube et le 65e tube.

On obtient trois fractions :

- II'' (35e-42e tubes, p = 0,444g) identique à II', III'
- (43e-50e tubes, p = 0,910g) identique à III' et IV'
- (51e-66e tubes, p = 0,775g). En définitive, en réunissant les fractions identiques provenant des opérations précédentes, on obtient :

- I (I + I') p = 3,85g (0,71%) majoritaire en produit A.
- II (II' + II'') p = 0,77g constitué par un mélange de A et C
- III (III' + III''), p = 1,09g, majoritaire en produit C,
- IV (IV''), p = 0,781g formé par un mélange des produits C et D

(Voir Tableau Nr. 2)

6. ACÉTYLATION DES FRACTIONS SÉPARÉES DE C. Vianney

50 mg des fractions I et II et du produit D sont traités parallèlement de la même façon : après addition d'un mélange de 2 cm³ d'anhydride acétique avec 10 gouttes de pyridine, on laisse en contact pendant 48 h à la température du laboratoire puis on jette sur de la glace pilée (les produits primitivement en suspension sont alors complètement dissous). Lorsque l'anhydride acétique en excès est détruit, les fractions aqueuses, alcalinisées par du carbonate de sodium, sont extraites avec du chloroforme. Les extraits chloroformiques, lavés à l'eau alcaline, puis à l'eau distillée, sont évaporés à sec. On obtient respectivement : à partir de 1,72 mg d'un mélange majoritaire en dérivé acétylé de A, à partir de III, 71 mg d'un mélange majoritaire en produit C acétylé, tous deux non cristallisables, et 81 mg d'acétyl-D qui, repris par le méthanol, donne 51 mg de cristaux purs. Le dérivé acétylé de C à le même Rf que l'acétyl C, ainsi que dans les eaux-mères de l'acétyl-D des traces d'un produit existant également dans les E.M. de l'acétyl-cafamarine cristallisé (4).

7. ACÉTYLMASCAROSIDE

Le produit de l'acétylation du produit D, recristallisé dans le méthanol donne de petits prismes incolores, F. 202-5° (microscope Kofler). Spectre UV : λ max. 278 nm ($\log \epsilon = 4,15$). Spectre IR (KBr) $\tilde{\nu}$ cm⁻¹ : 3500, 1750, 1670, 1230, 1040. Spectre RMN (CDC13), TMS, 60 MHz δ ppm 0,95 (5,3 p); 1,95 à 2,15 (5s., 18p), 6,4 (d, 1p., J_{HH} = 1,5 Hz). 7,58 (d, 1p, J_{HH} = 1,5 Hz). Spectre de masse (pics principaux) : m/e (abondance %) 776 (M+) (45), 699 (10), 475(25), 457(25), 429(18), 415(90), 354(60), 331(97), 169(100), 161(100), 147(100)

Analyse : p. C₃₈H₄₈O₁₇, 5H₂O : Calc% ; C58,02

H 6,28

O 35,63 - Tr.% 57,96 - H 6,14 - O 35,59

8. HYDROLYSE DU MASCAROSIDE

200 mg de mascaroside, préalablement dissous à chaud dans un minimum d'eau chlorhydrique à 1%, sont introduits sous atmosphère d'azote dans un tube en verre que l'on scelle. Ce dernier est laissé 8 jours à 100°C (bain d'huile).

Après refroidissement, le milieu est épuisé 5 fois par 10 ml de chloroforme en milieu acide. La solution chloroformique tirée à sec fournit 88 mg d'une masse blonde constituée d'un mélange de trois produits.

Les trois constituants sont séparés par chromatographie sur couche épaisse de silice (Solvant I). Après repérage

en ultraviolet, les bandes sont grattées et éluées par du chloroforme puis du méthanol. Trois produits sont ainsi obtenus dans les proportions suivantes (par ordre de polarité croissante) : 38 mg, 32 mg, 5 mg.

Le deuxième produit (32mg) cristallise aisément dans un mélange chloroforme - acétone fournissant de fins cristaux blancs. De formule $C_{20}H_{24}O_5$, il conserve la plupart des caractéristiques spectrales du mascaroside et peut être considéré comme un dérivé de la mascarogénine.

Tableau No. 1

EXTRACTION ET PURIFICATION DES HÉTÉROSIDES DU C. VIANNEYI

	Ext. hexane	Ext. éthanol	Hétérosides bruts
Poids (g) *	71.8	50.5	11.0
% des grains humides	12.47	8.76	1.92
% des grains secs	13.30	9.35	2.05

* à partir de 576 g de graines à 6,23 % d'humidité (poids sec = 540 g)

Tableau No. 2

FRACTIONNEMENT DES HÉTÉROSIDES

	I (A + C)	II (A + C)	III (Cimpur)	IV (C + D)	D	V (D + C)	TOTAL
Poids (g)	3.85	0.77	1.09	0.78	1.69	1.01	9.19
% des grains secs	0.71	0.14	0.20	0.14	0.31	0.19	1,7

BIBLIOGRAPHIE

1. d'ORNANO M., CHASSEVENT F., POUGNEAUD S., Composition et caractéristiques chimiques de coffea sauvages de Madagascar: 1) Recherches préliminaires sur la teneur en caféine et isolement de la cafamarine - Second Colloque International sur la Chimie des Cafés, Paris 3-7 mai 1965 IFCC (Paris) 1966 p.131-144.
2. d'ORNANO M., CHASSEVENT F., POUGNEAUD S., Composition et caractéristiques chimiques de coffea sauvages de Madagascar: 2) Recherches de la caféine et d'autres méthylxanthines dans les feuilles et les graines de caféiers sauvages et cultivés. 3) Cafamarine et trigonelline contenues dans les graines de trois caféiers sauvages. Troisième Colloque International sur la Chimie des Cafés, Trieste 2-9 juin 1967, p.235-249.

3. CHASSEVENT F., d'ORNANO M., POUGNEAUD S., Composition et caractéristiques chimiques de coffea sauvages de Madagascar: 4) Isolement et étude de la cafamarine, substance amère de C. Buxifolia - Ibid p.343-350.
4. ROSTOLAN J de., POISSON J., Structure partielle de la cafamarine - Quatrième Colloque International sur la Chimie des Cafés, Amsterdam juin 1969 p.59-62 et Café, Cacao, Thé - janv. 1970 XIV (Nr. 1) p.47-49.
5. ROSTOLAN J. de., Composition et caractéristiques chimiques de coffea sauvages de Madagascar 6) Recherches et dosage de la cafamarine et d'autres substances voisines dans quelques caféiers sauvages ou cultivés. Cinquième Colloque International sur la Chimie des Cafés, Lisbonne, juin 1971 p.149-153.

ROSTOLAN J de., HAMMONIERE M., POISSON J. Isolement d'un Principe Amer Cristallisé des Graines d'un Mascarocoffea, Coffea Vianneyi, 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Des graines d'un caféier malgache, Coffea vianneyi a été isolé, après extraction à l'éthanol et purification par désionisation et filtrations sur gel de Sephadex G 10, une substance cristallisée, le mascaroside $C_{26}H_{36}O_{11}$. Ce produit présente de grandes analogies spectrales avec la cafamarine, précédemment obtenue à partir de C. Buxifolia de même origine. Le mascaroside se comporte comme un hétéroside, donnant un dérivé hexa acétylé $C_{38}H_{48}O_{17}$ et s'hydrolysant en milieu acide pour former du glucose et plusieurs dérivés, dont un est apparenté sinon identique à la mascarogénine.

Deux autres substances, proches du mascaroside, ont été également séparées, mais il ne semble pas que la cafamarine elle-même soit ici présente.

ROSTOLAN J de., HAMMONIERE M., POISSON J. Aislamiento de una nueva sustancia amarga cristalizada de los granos de una mascarocoffea, Coffea Vianneyi 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Coffea Vianneyi fué aislado de los granos de café de Madagascar, después de extracción con etanol y purificación por desionización y filtraciones sobre gel de Sephadex G10, una sustancia cristalizada, la mascarosida $C_{26}H_{36}O_{11}$. Este producto presenta grandes analogías espectrales con la cafamarina, obtenida anteriormente de la C. Buxifolia del mismo origen. La mascarosida se comporta como un heterósido, dando un derivado hexaacetilado $C_{38}H_{48}O_{17}$ y se hidroliza en medio ácido para formar glucosa y muchos derivados del cual uno es parecido o inclusive idéntico a la mascarogénina.

Otras dos sustancias próximas a la mascarosida fueron igualmente separadas, pero no parece que la cafamarina

se encuentre en estas sustancias.

ROSTOLAN J de., HAMMONIERE M., POISSON J. Isolation of a crystalline Bitter Product from beans of a *Mascarocoffea*, *Coffeae Vianneyi*. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

From the beans of malgasy species *Coffeae Vianneyi* mascaroside, a crystalline product $C_{26}H_{36}O_{11}$ have been isolated, after ethnolic extraction and purification by ion exchange and gel chromatography on Sephadex G10. Mascaroside show many spectral analogies with cafamarine found in *C. Buxifolia* and has an heterosidic structure. It gives an hexaacetyl derivate and by hydrolysis in acidic conditions glucose with several products related to aglycone. Two other products closely related to mascaroside were also isolated, but no cafamarine was found.

ROSTOLAN J de., HAMMONIERE M., POISSON J. Isolierung einer kristallisierten bitteren Substanz aus Bohnen eines *Mascarocoffea*, *Coffeae Vianneyi*. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Das kristallisierte Mascarosid $C_{26}H_{36}O_{11}$ wird durch Extraktion mit Aethylalkohol und dann Reinigung mittels Desionisation und Filtration durch Sephadex G10 isoliert. Die UV-, IR-, und RMN-Spektren dieser Substanz zeigen eine grosse Aehnlichkeit mit denjenigen des aus *C. Buxifolia* früher erhaltenen Kafamarins. Das Mascarosid verhält sich wie ein Heterosid. Es stellt ein hexaacetyliertes Derivat $C_{38}H_{48}O_{17}$ dar und seine Hydrolyse liefert

Glucose und mehrere Nebenprodukte von denen eines ähnlich, wenn nicht identisch mit der Mascarogenine ist. Zwei andere verwandte Komponente, werden isoliert. Die Anwesenheit von Kafamarin wird aber nicht nachgewiesen.

DISCUSSION

H. STREULI: Vous avez mentionné que ce nouveau principe amer est en part, et peut être similaire ou même identique au mascarogénine. Je ne suis pas bien au courant sur la structure du mascarogénine. Est-ce que vous pourriez dire quelque chose sur cette structure? Est-ce que c'est un stéroïde ou quoi?

J.C. VINCENT: Oui, nous avons isolé effectivement probablement la cafamarine, jusqu'au présent nous avons eu beaucoup des difficultés pour déterminer exactement la structure. Selon toutes probabilités, il semble que c'est un diterpène et nous espérons d'aboutir d'ici 2 ou 3 mois à avoir une représentation exacte de sa formule espaciale. Grâce à la découverte de ce nouveau produit que nous avons appelé mascaroside, se nous facilite en part la tâche que nous avons pu obtenir ici un produit très pur et cristallisé.

H. STREULI: Est-ce que les bandes de l'infra-rouge vous ont permis d'obtenir quelques indications sur la nature de l'oxygène dans la molécule?

J.C. VINCENT: Oui, évidemment on a obtenu quelques indications. Moi, je crois difficile vous répondre. Sur la nature de l'oxygène je pense qu'effectivement on a pu obtenir renseignement sur sa position.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MASCAROCOFFEA

(*) F. Chassevent
(*) G. Dalger
(*) S. Gerwig
(*) J.C. Vincent



J.C. Vincent

INTRODUCTION

Les Mascarocoffea présentent des anomalies chimiques profondes par rapport aux caféiers cultivés. Nous avons déjà noté l'absence de caféine et la présence d'un hétéroside responsable de la forte amertume de la liqueur : la cafamarine. Ces caractéristiques permettaient d'isoler les Mascarocoffea des Eucoffea qui contiennent toujours de la caféine mais qui par contre ne révèlent aucune trace de cafamarine ou hétérosides voisins.

Les fractions matières grasses, acides gras et insaponifiables sont également dignes d'intérêt. WILBAUX (1) avait classé les diverses espèces de café en :

(*) Institut Français du Café et du Cacao, Laboratoires de Recherches, Nogent sur Marne, France

- a) cafés riches en matières grasses :
 - C. eugenofides.....15,6 à 16,1 %
 - C. excelsa14,6 à 15,6 %
 - C. congensis 14,3 à 15,4 %
 - C. arnoldiana14,8 à 15,2 %
- b) cafés moyennement gras :
 - C. arabica.....13,0 à 14,7 %
- c) cafés pauvres en matières grasses :
 - C. robusta..... 10,6 à 12,6 %
 - C. abeokutae..... 11,1 à 11,9 %
 - C. liberica..... 11,9 à 12,0 %

Cet auteur signale en outre qu'il ne trouve aucune variation systématique de teneurs en lipides selon la région de culture, la teneur en lipides semblant être un facteur variétal.

L'huile des cafés Arabica et Robusta se caractérise par

une forte proportion d'acide linoléique (46,3% pour du Santos selon KAHN et BROWN (2) - 40,9% sur Arabica et 37,1 sur Robusta AMBOIN selon rapport d'activité 1971 de l'Instituto do Café de Angola).

L'huile de café se caractérise aussi par une fraction insaponifiable importante qui gêne l'utilisation en savonnerie et nécessite parfois son élimination préalable.

La fraction stérolique présente souvent une constance dans un genre botanique déterminé quant à ses différents constituants, mais par contre les teneurs en stérols totaux sont variables selon l'origine.

Sur café Arabica, NAGASAMPAGI et ROWE (3) trouvent 5,4% de stérols totaux dans les lipides et parmi les 4-desméthylstérols 11% de campesterol, 53% de sitostérols et 21% de stigmastérol.

BERTRAND fut parmi les premiers à analyser quelques cafés sauvages et constata l'absence de caféine dans les grains de *C. bonnierii*, *gallieni*, *humboltiana* et *mogetti*. Il dosa 0,07% de caféine dans *C. mauritiana*. Plus récemment le laboratoire de l'IFCC (7) rechercha la présence éventuelle de caféine dans dix échantillons de *Mascarocoffea*. Les résultats obtenus confirment, dans la plupart des cas, l'absence de caféine, ou du moins, une non mise en évidence par les techniques utilisées. Etant donné l'importance de l'absence ou de la présence de caféine, en particulier du point de vue de la systématique des *Mascarocoffea*, tous les échantillons en collection au laboratoire ont été analysés selon une technique plus fine que précédemment.

La caféine pouvant être liée à l'acide coffeoyl-3-quinique du café pour former un complexe, le chlorogénate de caféine (8,9,10,11) et des essais préliminaires sur quelques échantillons de *Mascarocoffea* (7) ayant relevé une teneur faible en cet acide, les échantillons analysés pour la caféine l'ont également été pour leur teneur en acides chlorogéniques totaux, de façon à pouvoir établir une relation éventuelle entre ces deux composants majeurs des cafés cultivés.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Dosage des matières grasses et composition des acides gras

Les lipides sont extraits durant 6 heures à l'hexane à partir d'un échantillon de café broyé et mis à l'étuve sous vide à 70°C jusqu'à poids constant après extraction

La composition en acides gras a été obtenue en travaillant directement sur les acides gras préparés à partir des savons obtenus dans la saponification intervenant dans le dosage des insaponifiables. Les acides gras sont alors libérés par une solution d'acide chlorhydrique 4 N et extraits par l'éther de pétrole (3x15ml). L'extrait éthéré est lavé par (3x5ml) d'une solution de NaCl à 10% filtré

sur Na₂SO₄ anhydre et concentré à l'évaporateur rotatif sous vide. L'échantillon est ainsi prêt à être injecté dans le chromatographe selon les conditions opératoires suivantes :

Chromatographe Carlo Erba - modèle Fractovap G1
Enregistreur : Speedowax W de Leeds & Northrup
Colonne : inox 2 mètres Ø 4mm
Phase stationnaire : DEGS (15%) + H₃PO₄ 3%
Support inerte : Chromosorb W 60-80 mesh
DéTECTEUR à ionisation de flamme
Température de la colonne : 210°C
Température de l'injecteur : 250°C
Gaz vecteur : azote
Pression à l'entrée de la colonne : 1,15 kg/cm²
Débit du gaz vecteur : 75 ml/min à froid
Volume injecté : 0,5 µl
Déroulement : 12 pouces/heure
Sensibilité : 10⁹ - 1 X
Atténuation: 1/16

Intégrateur électronique Infrotronics modèle CRS 220 sensibilité 10. Cet appareil permet une précision plus grande dans le calcul de l'aire des pics car à partir de l'acide linoléique les pics deviennent larges et dissymétriques.

Cette technique a été appliquée avec succès par CHAVERON (4) sur le beurre de cacao.

2. Dosage de l'insaponifiable

La méthode recommandée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) a été adoptée. Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on pèse 5 g de matières grasses et on y ajoute 50ml d'hydroxyde de potassium 2N dans l'éthanol à 95%. On laisse à ébullition légère durant 1 heure et on ajoute ensuite 50 ml d'eau distillée par le haut du réfrigérant. Après agitation et refroidissement le contenu du ballon est transvasé dans une ampoule à décantation. On rince le ballon plusieurs fois avec au total 50ml d'éther de pétrole et on rassemble les fractions dans l'ampoule à décantation. Après séparation complète des 2 phases on soutire la solution savonneuse dans une deuxième ampoule à décantation. On épuise encore 2 fois la solution savonneuse avec chaque fois 50ml d'éther de pétrole. Les proportions d'éther de pétrole sont réunies et lavées trois fois de suite avec chaque fois 50ml d'éthanol à 50%. La solution d'éther de pétrole est distillée sous vide et le résidu insaponifiable séché à l'étuve à 103°C jusqu'à poids constant.

3. Détermination des stérols

Les stérols sont séparés des autres constituants de la fraction insaponifiable par C.C.M. sur gel de silice G Merck. La zone correspondant aux stérols est détachée de la plaque par de l'oxyde diéthylique. L'insaponifiable dissous dans un minimum de chloroforme est déposé en bande continue à l'aide d'une microseringue en serrant les gouttes les unes contre les autres. Après séchage

la plaque est développée à l'aide du mélange hexane acétate d'éthyle (4 : 1).

Après élution, la plaque est séchée à l'étuve et les bandes révélées sous lumière U-V court. La bande des stérols nettement visible élue par l'oxyde diéthylique dans un extracteur continu durant 4 heures. Avant injection dans un chromatographe en phase gazeuse à ionisation de flamme l'extrait stérolique est concentré au maximum.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

colonne : inox 1,20 m Ø 4mm
Phase stationnaire : SE 52 10%
Support : Chromosorb W 80/100 mesh. lavé aux acides
Température de la colonne : 240°C
Température de l'injecteur : 270°C
Gaz vecteur : azote
Débit azote à 240°C : 55 ml/mn

Les desméthylstérols sortiront de la colonne de la manière suivante en fonction du temps de rétention :

- campestérol
- stigmastérol
- bétasitostérol

Les temps de rétention relatifs par rapport au campestérol sont respectivement de 1,00 - 1,08, 1,24. CHAVERON (5) trouvait pour les stérols du beurre de cacao : 1,00, 1,09, 128.

4. Détermination des acides chlorogéniques

Les graines de Mascarocoffeae ont été pulvérisées de manière à obtenir des particules passant aux travers d'un tamis à ouverture de maille de 0,5 mm, puis les poudres obtenues ont été extraites par le méthanol à 70% (en poids), à température ambiante, pendant 24 h (1g de poudre dans 100ml de méthanol à 70%). Les extraits obtenus ont été soumis, après concentration, à des chromatographies sur couche mince afin d'étudier si les cafés analysés ne contenaient que des acides chlorogéniques (caffeoyl-3-quinique, coffeoyl-4-quinique ou cryptochlorogénique, coffeoyl-5-quinique ou neochlorogénique, acide isochlorogénique). Les faibles quantités d'échantillons disponibles n'ont pas permis de pousser plus avant la recherche d'autres depsides (ac. coumaroyl- et féruloyl-quiniques) éventuellement présents à l'état de traces comme dans les cafés cultivés (14,15).

Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées selon deux systèmes différents :

1. Couches de cellulose F (Merck), prêtes à l'emploi, 20 x 20 cm, sur verre, épaisseur : 0,10 mm éluant: n-butanol-ac. acétique-eau (4 : 1 : 2,2).
2. Couches de polyamide 11 F 254 (Merck, prêtes à l'em

ploi), 20 x 20 cm sur feuille d'aluminium, épaisseur 0.15 mm éluant: eau-méthanol-acétylacétone (4:3:3).

Les révélations ont été obtenues par examen des chromatoplaques sous lumière UV, $\lambda = 254\text{nm}$ et lampe de Wood

Le système 1 a été rapidement abandonné, car la caféine éventuellement présente dans les extraits migre dans ce cas avec un Rf très voisin de celui de l'acide coffeoyl-3-quinique.

Les acides chlorogéniques totaux ont été déterminés selon la méthode de LEHMANN (16) qui consiste à extraire par le méthanol à 70%, à purifier l'extrait par fixation des acides chlorogéniques sur poudre de polyamide, puis élution par du méthanol basique et mesures spectrophotométriques dans l'ultra-violet.

5. Recherche de la caféine

Les échantillons broyés comme précédemment ont été extraits par le chloroforme à ébullition sous reflux, pendant 1 heure, après attaque par l'ammoniaque concentré, pendant 1 heure, afin de libérer la caféine éventuellement présente. Les extraits obtenus ont été concentrés à 1 ml à l'évaporateur rotatif sous-vide puis chromatographiés sur couches minces selon deux systèmes différents:

1. Plaques de Kiesel gel F 254 (Merck, prêtes à l'emploi) 20 x 20 cm, sur feuilles d'aluminium, $e = 0,25\text{ nm}$; tamponées à pH 6,8 par pulvérisation du tampon: 1 vol. phosphate de potassium primaire 0,3 M + 1 vol. phosphate de sodium secondaire 0,2 M; après séchage à l'air les plaques sont activées à l'étuve à 100°C pendant 1 heure.
Éluant : chloroforme - éthanol absolu (90:10), avec saturation.
2. Plaques de Kiesel gel F 254 (Merck, prêtes à l'emploi) activées à l'étuve à 100°C pendant 1 heure.
Éluant : Acétone-chloroforme-n. butanol- ammoniaque à 25% (30: 30: 40: 10), avec saturation.

Les dépôts étaient pour les extraits de 100 μl .

Les chromatographies ont été révélées par examen sous lumière UV, $\lambda = 254\text{ nm}$.

Les déterminations quantitatives éventuellement nécessaires ont été obtenues, après remise en solution chloroformique, par spectrophotométrie dans l'ultra-violet.

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Détermination des matières grasses et des acides gras

Une variabilité chimique très grande existe entre les différentes espèces de la famille Mascarocoffeae. Au point de vue qualitatif on ne note aucun composé caractérisé

tique qui pourrait différencier cette famille des caféiers cultivés; par contre les répartitions pondérales sont ex

trêmement divergentes comme on peut le constater au vu du tableau suivante :

- Tableau n° 1 -

Répartition des principaux Acides Gras

Type de café	Extrait hexane	C14	C16	C18	C18 (=)	C18 (2=)	C18 (3=)	C20	insapo.	acides gras
C. arabica Cameroun	14.8	0.2	35.2	9.7	9.5	41.2	2.7	1.5	0.55	58.3
C. robusta Madag.	10.3	n.d.	36.7	7.2	11.9	42.6	1.3	0.3	1.27	52.0
C. vianneyi	15.9	0.4	41.6	8.2	8.5	37.2	0.0	3.1	0.18	48.2
C. mangoroensis	18.6	0.9	69.2	12.3	9.1	8.4	0.0	0.0	0.59	42.3
C. perrieri	12.6	0.4	38.5	10.1	22.0	26.2	0.0	1.6	1.02	44.0
C. eugenoïdes	19.2	0.4	64.4	15.0	8.4	8.6	0.0	3.1	0.27	52.2
C. millotii	23.7	0.3	61.1	21.4	5.6	9.6	0.0	2.0	0.62	46.3
C. resinosa	22.8	0.1	79.8	13.4	0.3	6.4	0.0	0.0	0.74	38.4
C. buxifolia	30.0	0.2	41.9	7.5	16.2	31.6	2.6	0.0	1.48	70.3

Nous avons relevé en outre 37.0% sur C. richardii.

2. Déterminations de 4 diméthylstérols

Signalons cependant que la teneur en M.G. peut varier de façon plus conséquente encore puisque sur C. dubardi nous avons retrouvé 4,5% de M.G. et sur C. richardii 37.0%.

Parmi la fraction stérolique nous avons analysé les stérols classiques que l'on retrouve dans les fractions insaponifiables des matières grasses de nombreux végétaux: les 4 diméthylstérols, campestérol, stigmastérol, bétasitostérol.

- Tableau n° 2 -

Répartition des Stérols

Type de café	Teneur en insaponifiable	campestérol	stigmastérol	bétasitostérol
C. robusta Madag.	1.27	16.5	28.2	55.4
C. arabica Cameroun	0.55	18.2	27.6	54.2
C. buxifolia	1.48	14.3	37.3	48.4
C. resinosa	0.74	19.9	24.4	55.7
C. perrieri	1.02	24.4	19.0	56.6
C. vianneyi	0.18	23.2	32.7	44.1
C. eugenoïdes	0.27	14.7	25.2	60.1

3. Déterminations des acides chlorogéniques

Les chromatographies sur couche mince des extraits de grains de 22 échantillons de cafés sauvages, représentant 21 espèces différentes de Mascarocoffea n'ont pas révélées la présence décelable d'acides-phénols autres

que les acides chlorogéniques. Ainsi les valeurs obtenues selon la technique de LEHMAN peuvent-elles être assimilées aux teneurs en acides chlorogéniques totaux (elles sont exprimées par rapport à l'acide coffeoyl-3-quinique). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

Echantillons	Ac. Chlorogéniques totaux en % de M.S.
<i>Paracoffea bengalensis</i>	0.7
<i>Coffea bertrandi</i>	1.0
" <i>andrambovatis</i>	0.4
" <i>arenesiana</i>	1.6
" <i>bonnieri</i>	0.6
" <i>buxifolia</i>	1.9
" <i>commersoniana</i>	1.1
" <i>dolichophylla</i>	1.1
" <i>dubardi</i>	1.2
" <i>ebracteolata</i>	0.1
" <i>gallieni</i>	0.4
" <i>homolei</i>	1.2
" <i>mangoroensis</i>	0.5
" <i>mauritiana</i>	0.6
" <i>millotii</i>	1.0
" <i>pennieri</i> (1)	0.4
" " (2)	0.4
" <i>pervilleana</i>	0.3
" <i>resinosa</i>	0.8
" <i>sakaraha</i>	0.7
" <i>vatovavyensis</i>	0.7
" <i>vianneyi</i>	0.8
<i>Coffea arabica</i> (Brésil)	7.1
" <i>canephora</i> var <i>robusta</i> (Cameroun)	9.2
" " " (Cote d'Ivoire)	9.6

Ce tableau permet de constater immédiatement que les teneurs en acides chlorogéniques totaux des grains de Mascarocoffeae analysés sont faibles par rapport aux teneurs de grains de caféiers cultivés obtenues simultanément. Ces teneurs varient de 0,1 % pour *Coffea ebracteolata* à 1,9% pour *Coffea buxifolia* et sont pour les échantillons considérés toujours inférieures à 2% alors que pour les coffeae robusta la teneur est supérieure à 9% et pour les coffeae arabica de l'ordre de 7%. On remarquera que les deux échantillons de *Coffea perrieri* issus d'arbres différents représentent des teneurs identiques, 0,4%. Ceci peut n'être qu'une coïncidence, mais il se pourrait également et cela est vraisemblable, que la teneur en acides chlorogéniques soit un caractère lié au caractère teneur en caféine.

L'analyse d'un échantillon de *Polysphaeria congesta* classé dans la systématique botanique comme Faux-caféier n'a pas révélé la présence d'acide chlorogéniques.

4. Recherche de la caféine

L'étude des chromatoplaques du système 1 montre que les hRf de la caféine, de la théophylline et de la théobromine sont respectivement de 46,32 et 27. Les extraits de *C. sakaraka*, *commersoniana*, *dolichophylla* homoléi, *paracoffea bengalensis* présentent un spot de hRf voisin identique à celui de la théobromine; les spots de *C. mauritiana*, *millotti*, *pervilleana* sont proches de celui de la théophylline; les spots de *C. vianneyi*, *mauritiana*, *dubardi* sont pratiquement identiques à celui de la caféine.

Le 2ème système de chromatographie sur couche mince selon lequel les substances témoins migrent différemment - à savoir hRf caféine: 73; hRf théobromine 55; hRf théophylline 35 - a permis de procéder par élimination. *C. mauritiana* présente un spot identique à celui de la caféine. Ce fait est une confirmation de la chromatographie selon le système 1. D'autre part le spectre UV de ce spot extrait par le chloroforme a permis de vérifier qu'il s'agissait bien de caféine; la teneur calculée sur matière sèche est de 0,0045% soit 45 ppm. Les *C. pervilleana* et *dolichophylla* montrent des spots voisins de la caféine mais n'en révélaient pas selon le système 1. De plus les spectres UV ne mettent pas en évidence de caféine. La *Paracoffea bengalensis* présente un spot proche de celui de la théobromine ce qui pourrait confirmer le résultat du système 1, mais le spectre UV sans pic d'absorption caractéristique ne permet pas de conclure à la présence de théobromine. Les spots de *coffea sakaraka* et *vianneyi* sont voisins de celui de la théophylline ce qui infirme les résultats du système 1 et de plus les spectres UV ne mettent pas en évidence la présence de cette diméthylxanthine.

En résumé, parmi les 21 espèces de Mascarocoffeae étudiées, seul le *Coffea mauritiana* a révélé la présence de caféine, à une teneur très faible, 45 ppm. Les autres échantillons de cafés sauvages présentés dans le ta-

bleau 3 sont dépourvus de caféine, théobromine et théophylline ou du moins n'en contiendraient pas des quantités supérieures à 10 ppm, valeur limite de la technique d'analyse utilisée.

Le Faux-caféier *Polysphaeria congesta* cité précédemment ne contient ni caféine, ni théobromine ni théophylline.

CONCLUSIONS

La variabilité dans les teneurs en insaponifiable est grande chez les Mascarocoffeae et il n'existe pas de règle systématique. Il faut donc bien considérer ces échantillons comme provenant d'espèces parfaitement distinctes. Il en est de même pour les acides gras bien que généralement les résultats obtenus soient inférieures à ceux des caféiers cultivés pour *C. buxifolia*.

Dans la répartition des acides gras, on constate des variations systématiques plus nettes. La teneur en acide palmitique est généralement plus élevée dans les grains de caféiers sauvages alors que la teneur en acide linoléique (C 18 2) est dans tous les cas plus faible mais il faut cependant bien conclure à une variabilité très grande dans leur distribution. *C. perrieri* semble se distinguer de l'ensemble des Mascarocoffeae par une basse teneur en acide palmitique ce qui le rapproche des cafés cultivés mais par contre sa teneur en acide oléique est nettement plus élevée que celle de tous les autres échantillons. *C. perrieri* présente également des différences notables dans la répartition des stérols ou le campestérol tient une place importante aux dépens du stigmasterol.

Les variations au sein des fractions lipidique et insaponifiable sont généralement importantes pour les Mascarocoffeae mais les différences par rapport aux caféiers cultivés ne sont pas systématiques.

Si des caféiers sauvages sont reliés par la présence d'hétérosides dans les caféiers cultivés et l'absence de caféine ils se distinguent cependant entre-eux par des variations très fortes dans la répartition des acides gras, la teneur en ces acides et en insaponifiable.

En ce qui concerne les acides chlorogéniques les Mascarocoffeae étudiés se distinguent par leurs faibles teneurs variables selon les espèces, mais toujours inférieures à 2%, alors que les grains de caféiers cultivés en contiennent des proportions nettement plus importantes. Ce fait semble s'accompagner en corollaire d'une carence en caféine, sauf dans le cas de *Coffea mauritiana*. Bien que l'établissement d'une relation mathématique entre les teneurs en acides chlorogéniques et caféine pour les Cofféoidiés ne semblent pas possible, il est intéressant de constater que l'absence ou la très faible teneur en caféine s'accompagne d'une faible teneur en acides chlorogéniques et que plus la teneur en caféine est élevée plus la teneur en acides chlorogéniques est importante (cas de *C. arabica* et *robusta*). Ce phénomène

est à rapprocher, non seulement de l'existence du chlorogénate de caféine, mais également d'observations récentes de RABECHAULT (17) qui peuvent être résumées ainsi : si l'on alimente une plantule de caféier en caféine, la teneur en caféine de la plantule augmente, puis l'on constate avec un certain retard, une augmentation de la teneur primitive en acides chlorogéniques. Il se rait assez intéressant d'étudier ces phénomènes sur plantules ou cultures de tissus de Mascarocoffeae afin de vérifier si l'alimentation en caféine, à condition qu'elle se métabolise, s'accompagne d'une augmentation des acides chlorogéniques et vice-versa. Cette étude constitue une de nos prochaines perspectives.

BIBLIOGRAPHIE

1. WILBAUX R., Technologie du café arabica et robusta. Direction de l'Agriculture, des Forêts et de l'Élevage. Bruxelles (1956).
2. KAHN, BROWN J., Amer. Oil Chem. Soc. 30, 12, 606 (1953).
3. NAGASAMPAGI B.A., ROWE J.W. SIMPSON R. GOAD J.J., Sterols of coffee. Phytochem. (1971) 10, 1101 - 1107.
4. BERTRAND G., C.R. Acad. Sci. 132, 162-164, (1901).
5. BERTRAND G., Bull. Soc. Pharm. 5, 283-285, (1902).
6. BERTRAND G., C.R. Acad. Sci. 136, 209-211, (1905).
7. d'ORNANO M., CHASSEVENT F., POUGNEAUD S., 2ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Paris 3-7, mai 1965, 131-144.
8. GORTER K., Ann. Chem. 358, 327 (1907).
9. GORTER K., Ann. Chem. 359, 217 (1908).
10. SONDEHEIMER E., COVITZ F., MARQUISEE M.J. Arch. Biochem. Biophys., 93, 63-71 (1961).
11. HROMAN I., VIANI R., 5ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Lisbonne 14-19 juin 1971, 102-111.
12. CHAVERON H., Influence du mode d'obtention du beurre de cacao sur ses caractéristiques physicochimiques. Lab. d'Analyse et de Recherches des Chocolatiers et Confiseurs de France.
13. CHAVERON H., Rev. Chocolaterie, Confiserie de France, 218 (1966).
14. PICTET G., BRÄNDENBERGER H., J. Chromatog. 4, 390 (1960).
15. LENTNER C., DEATHERAGE F.E. Chem. and Ind. 1331, (1958).
16. LEHMAN G., HAHN H.G., MARTINOD P., Deutsche Lebensmittel Rdsch. 63, 5, 144 (1967).
17. RABECHAULT (communication personnelle).

CHASSEVENT F., DALGER G., GERWIG S., J.C. VINCENT. Contribution à l'étude des Mascarocoffeae. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

1. Etude des fractions lipidique et insaponifiable les Mascarocoffeae, déjà caractérisés par la présence d'hétérosides amers de composition encore inconnue et l'absence de caféine dans les graines révèlent en outre des teneurs très variables et souvent élevées en matières grasses. Les fractions lipidique insaponifiable sont mises en comparaison avec celles des cafés arabica et robusta par détermination en chromatographie phase gazeuse.
2. Teneur en acides chlorogéniques totaux et présence éventuelle de caféine dans les graines.

Diverses techniques mettant en œuvre les chromatographie sur colonne et sur couche mince et la spectrophotométrie dans l'ultraviolet ont été appliquées à l'étude des acides chlorogéniques et de la caféine éventuellement présente dans 22 échantillons de grains de caféiers sauvages (21 variétés différentes).

CHASSEVENT F., DALGER G., GERWIG S., J.C. VINCENT. Contribución al estudio de los Mascarocoffeae. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

1. Estudio de las fracciones lípidas y no saponificables los Mascarocoffeae caracterizados por la presencia de heterosidos amargos cuya composición aún se desconoce y la ausencia de caféina en los granos revelan además contenidos muy variables y frecuentemente elevados en materias grasas. Las fracciones lípidas y no saponificables son comparadas con aquellas de los cafés arábica y robusta por medio de determinación de cromatografía en fase gaseosa.
2. Contenido en ácidos clorogénicos totales y eventual presencia de cafeína en los granos.

Diversas técnicas utilizando la cromatografía en columna y en capa fina y la espectrofotometría UV fueron aplicadas para el estudio de los ácidos clorogénicos y la presencia eventual de la cafeína en 22 muestras de café salvaje (21 variedades diferentes).

CHASSEVENT F., DALGER G., GERWIG S., J.C. VINCENT. Contribution for the study of Mascarocoffeae. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

1. Study of lipids and nonsaponifiable fractions, Mascarocoffeae characterised by (no determined structure) bitter heterosides and absence of caffeine in beans are beyond variable and often high concentrations of lipids. Lipids and nonsaponifiable fractions by using gas chromatography.
2. Total chlorogenic acids concentration and possible presence of caffeine in beans.

Different techniques using column chromatography, thin layer chromatography and UV spectrophotometry are applied to the study of chlorogenic acids and caffeine in 22 wild coffee bean samples (21 different varieties).

CHASSEVENT F., DALGER G., GERWIG S., J.C. VINCENT. Beitrag zur Untersuchung der wilden Coffeae aus Madagaskar (Mascarocoffeae), 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973

1. Die Untersuchung des Fettanteils und der unverseifbaren Stoffe. Die durch die Anwesenheit von bitteren Heterosiden, dessen Struktur noch unerklärt bleibt und durch die Abwesenheit von Coffein in den Samen bemerkenswerten Mascarocoffeae zeigen sehr unterschiedliche, meistens sehr hohe Fettgehalte. Die Fettanteile und die unverseifbaren Stoffe der Coffea arabica und robusta und der wilden Kaffees werden mittels Gaschromatographie verglichen.
2. "Gesamtchlorogensäuren" und eventuell anwesendes Coffein in den Bohnen.

Die Chlorogensäuren und das eventuell anwesende Coffein werden mittels verschiedener Verfahren, Säulen- bzw. Dünnschichtchromatographie und UV Spectrophotometrie in den Bohnen von 22 wilden Kaffees (21 verschiedene

Kaffeesorten) untersucht.

DISCUSSION

H. STREULI: J'étais nettement étonné que l'insaponifiable du Robusta et de l'Arabica que vous avez analysé était au dessous de 2%. C'est la valeur, je pense, la plus basse que j'ai jamais rencontrée dans la littérature. Je me demande s'il y a, si c'est peut être une méthode particulière d'analyse, qui a donnée ces résultats ou la raison. Peut être M. Wurziger pourrait nous renseigner aussi sur ces chiffres d'insaponifiable dans les cafés ordinaires d'Arabica et de Robusta. Est-ce que je me trompe si je pense qu'ils sont en générale nettement au dessous de 2% ?.

J. WURZIGER: Die Menge hat mich eigentlich nicht überrascht. Sie ist durchaus möglich. Das hängt wie Sie sagten von den Bedingungen ab, die müsste man jetzt genau kennen. Also wenn ich vorsichtig mit einem Leichtbenzin extrahiere, dann komme ich in eine solche Größenordnung. Überrascht haben mich nur die Werte. Sie haben verhältnismässig hohe unverseifbare Mengen und das geht mit den Sterinen offenbar sehr gut auf. Also da ist, wenn ich die Zahlen gut gelesen habe, nichts weiteres dabei als Sterine. Also bei Ihnen müssten die Bedingungen so glücklich gewesen sein, dass die Zahlen so klein sind, wie sie jetzt demonstriert wurden.

FREEZE CONCENTRATION OF VEGETABLE JUICES AND INFUSIONS

W.H.J.M. van Pelt
Grenco Industrial Installations
The Netherlands

1. DESCRIPTION OF THE FREEZE CONCENTRATION PROCESS

A freeze concentration process normally consists of a crystallization section and a separation section (see Fig. 1).

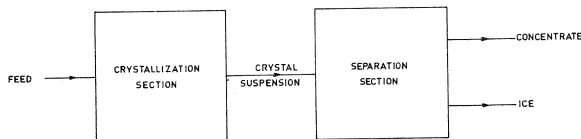


FIG. 1

In the crystallization section ice crystals are formed, while in the separation section the solid phase (ice crystals) is separated from the liquid phase (concentrate). In most freeze concentration systems the crystallization section is a scraped surface heat exchanger and the separation section is a centrifuge.

1a. Crystallization section

In a scraped surface heat exchanger (see Fig. 2) the zone where the ice is actually formed (called nucleation zone) is near the wall, while the zone where the ice crystals are expected to grow (growth zone) is in the bulk of the liquid. When operating with very low rates of heat withdrawal and large residence times large ice crystals of a disk like form are formed.

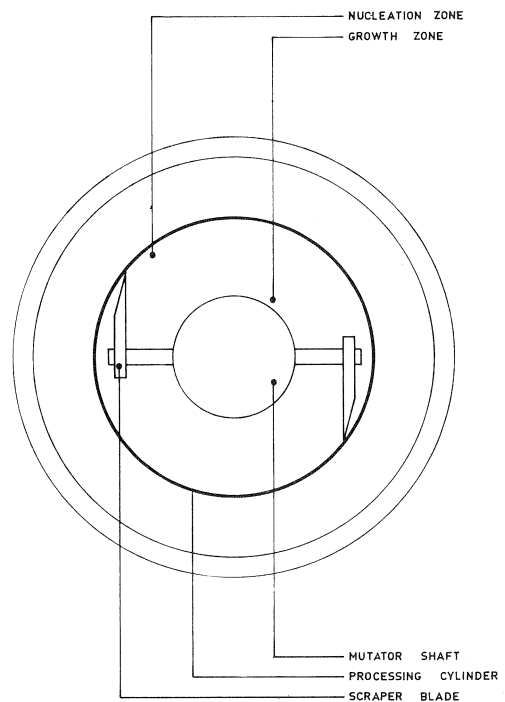


FIG. 2

In our process (see Fig. 3), in contradistinction to common practice, a high rate of heat withdrawal can be applied without resulting in a reduction of the average crystal size. This is achieved by separating the zones of nucleation and growth. Heat is withdrawn from the system only in the nucleation zone. By applying a large heat flux in the nucleation zone, there will be a high degree of super cooling. This causes a high nucleation rate so that very small ice crystals are formed.

An extremely small residence time of the crystals in the heat exchanger is chosen so consequently the crystals formed, do not get the opportunity to grow.

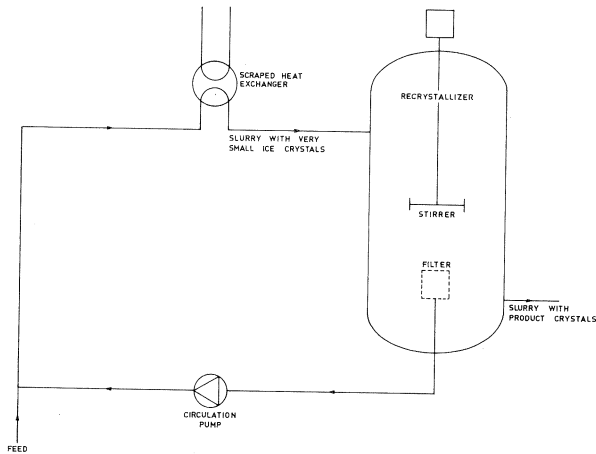


FIG. 3

The small crystals produced in the scraped heat exchanger are fed continuously to the growth zone, called the recrystallizer. The small crystals are intensively mixed with the suspension of larger crystals that are present in the adiabatic recrystallizer. At every point in the recrystallizer the solution temperature will adjust itself to a value between the equilibrium temperature of the small crystals and that of the larger ones. In this way the larger crystals will grow at the expense of the smaller ones, which melt.

An advantage of this process is that regions of relatively high degree of super cooling do not exist, since heat is actually withdrawn throughout the entire recrystallizer by the tiny feed crystals that act as heat sinks. In this way large almost spherical crystals are formed.

1b. Separation section

In our process the separation section is a wash column (rather than a centrifuge). The wash column consists of a vertical cylinder, a piston mounted in the bottom portion of it, and a scraping device at the top. The piston has a central inlet hole and a perforated surface. The piston can move from position S_1 to position S_3 and back.

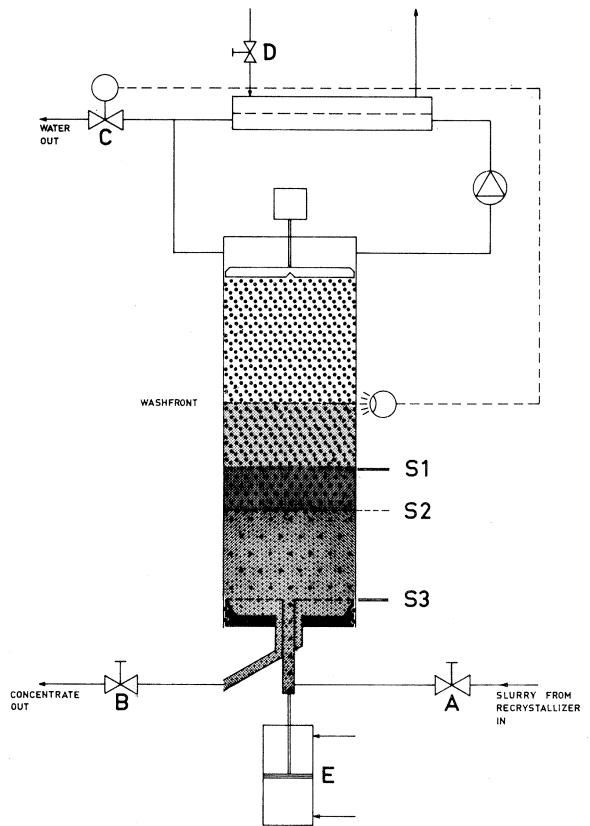


FIG. 4

Suppose the space between S_1 and the scraping device is filled with a compacted porous ice bed. When the piston is in position S_1 and we close the valve B and valve C while we open valve A, then due to the over pressure in the recrystallizer, the piston will move downward and the space formed will become filled with concentrate and crystals. When the piston reaches position S_3 , valve A is closed and valve B is opened. The hydraulic (or pneumatic) cylinder E forces the piston to move upwards. Concentrate filters through the perforated surface of the piston and leaves the wash column through valve B, while the crystals remain.

When the piston reaches the position S_2 , it builds up an ice bed. The top of the ice bed is forced against the scraping device. Ice flakes that are scraped off are recirculated together with their melt over a heat exchanger. A small part of the melt is used to wash down the concentrate that is held between crystals in the ice bed.

Washing the ice bed is achieved by simply closing drain valve C for the melted ice. A photoelectric cell controls the position of the wash front by opening or closing the valve C. The temperature of the wash water is adjustable by a temperature controller which opens or closes steam inlet valve D. The concentration of dissolved solids in the water removed from the system is usually less than

10 ppm.

The capacity of a wash column ranges between 3.000 and 10.000kg/h. ice removal per square meter of wash column cross section, depending on the size of the ice crystals and the viscosity of the concentrate.

Photograph 5 shows the separation of a 35wt% coffee extract solution from ice crystals with an effective diameter of 0.20 mm. in a 19 cm diameter column.

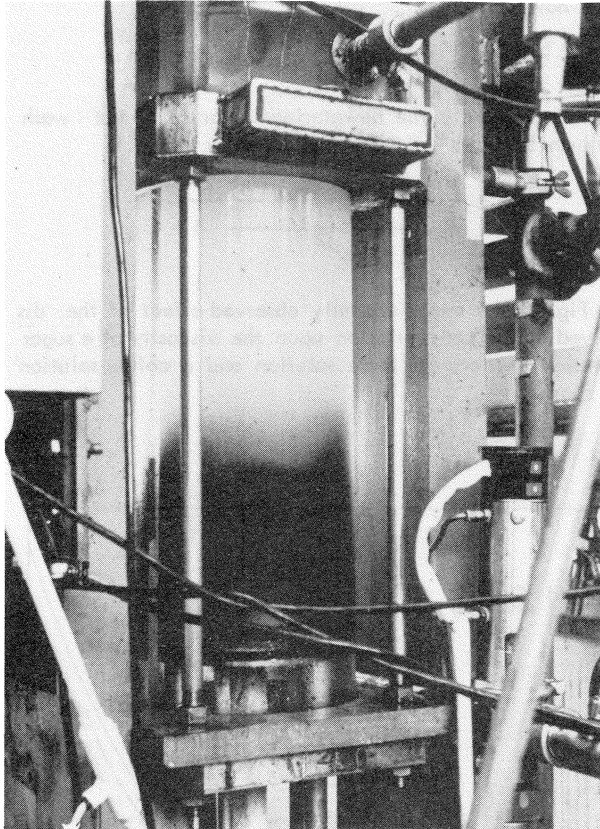


fig. 5

With the wash column it is possible to achieve an ideal separation of ice crystals and concentrate. There is no loss of volatile aromas or dissolved solids, and there is no thermal degradation. As a result, when the concentrate leaving the wash column is reconstituted with pure water, it is virtually indistinguishable analytically and in appearance, taste and aroma from the fresh unprocessed liquid.

II. PROCESS VARIABLES

When designing a freeze concentrator installation the crystallization section must be designed in such a way that it produces ice crystals which can be easily separated from the concentrate in the wash column.

Too small crystals cause an instable washfront in the

wash column. Too large crystals give a stable washfront in the wash column but the depth of the region between the part of the bed with still undiluted liquid and the part of the bed with purified crystals becomes so large that automatic operation with the wash column becomes impossible.

The effective diameter of the ice crystals suitable for a stable operation of the wash column ranges from 0,2mm to 0,4 mm.

IIa. Crystallization section

The effective diameter of the ice crystals, grown in the recrystallizer is for a given vegetable juice a function of the mean residence time ($\bar{\tau}$) of the ice crystals in the recrystallizer and a function of the dissolved solids concentration (C).

The experimentally measured effect of the mean residence time of the ice crystals on the effective diameter of the crystals, is shown in Fig. 6 and 7 for coffee solution and an orange juice solution respectively.

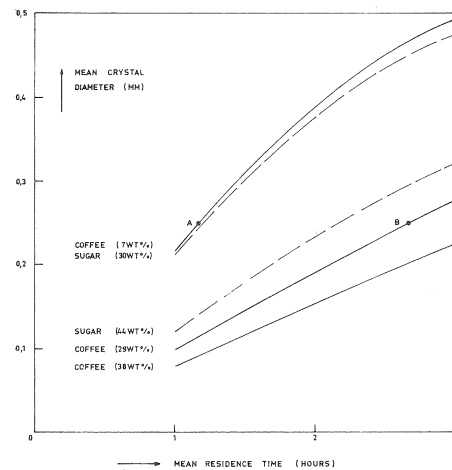


FIG. 6

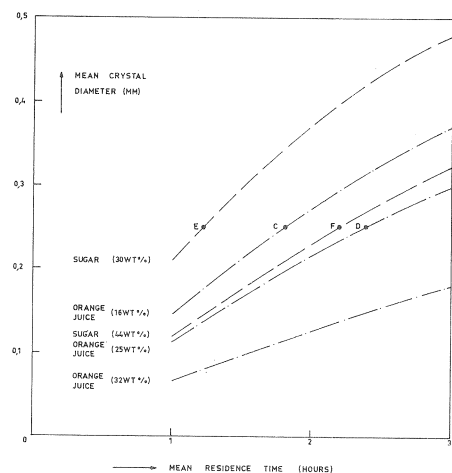


FIG. 7

From these figures it clearly follows that :

- the effective diameter of the ice crystals increase with increasing mean residence time.
- at a constant mean residence time the effective diameter of the ice crystals decreases with increased dissolved solids concentration.

For an eventual effective diameter of 0,25 mm the influence of the dissolved solids concentration upon the mean residence time can be calculated from Fig. 6 and 7 and this relation is presented in Fig. 8

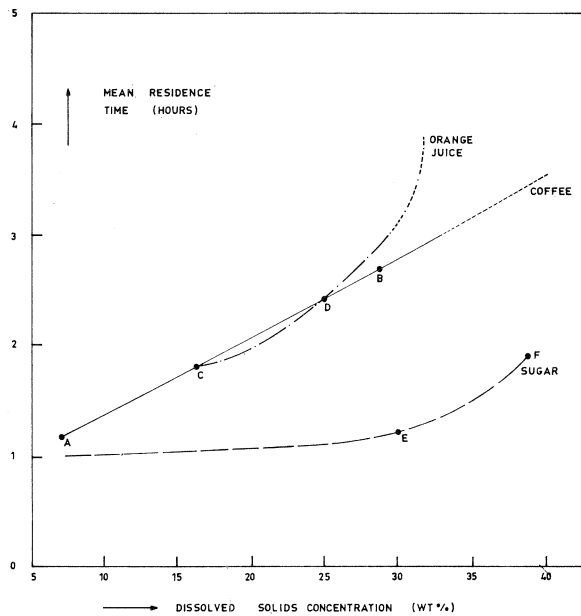


FIG. 8

From this figure it follows that while the coffee extract shows a moderate increase of the mean residence time with increasing dissolved solids concentration, the orange juice shows a drastic increase of mean residence time above a dissolved solids concentration of 25 wt%.

IIb. Wash Column

The dewatering capacity of the wash column depends upon the viscosity (η) of the concentrate and the effective diameter of the ice crystals fed to the wash column.

The total cycle time (T) of the piston of the wash column consists of :

- the time needed for the suction stroke of the piston = A sec.
- the time needed for the compression stroke of the piston, which time is dependent upon the viscosity of the concentrate and the effective diameter of the ice crystals.

This time can be expressed as follows : $B \frac{\eta}{(Def)^2}$

- the time needed to wash the compressed ice bed which again is a function of the viscosity of the concentrate and the effective diameter of the ice crystals.

This time can be expressed as follows : $C \frac{\eta}{(Def)^2}$

The total cycle time (T) of the piston of the wash column now becomes :

$$T = A + \frac{\eta}{(Def)^2} B + C$$

and consequently the dewatering capacity of the wash column becomes : dewatering capacity

$$W = \frac{D}{A + \frac{\eta}{(Def)^2} B + C}$$

In Fig. 9 the experimentally observed effect of the dissolved solids concentration upon the viscosity of a sugar solution, an orange juice solution and a coffee solution is shown.

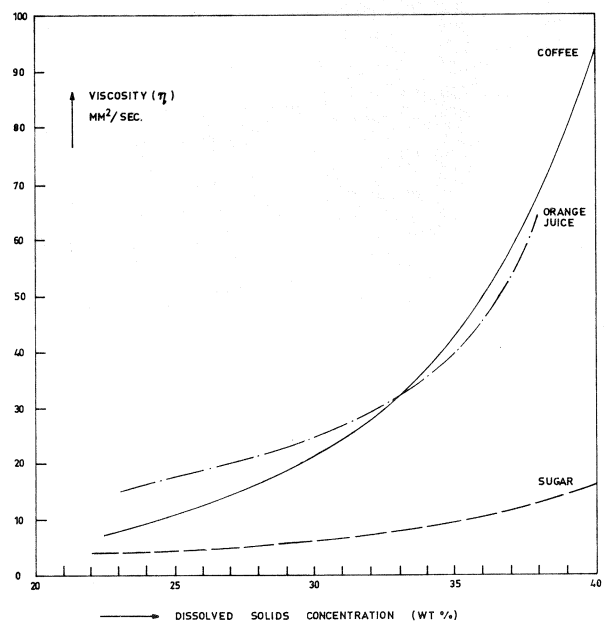


FIG. 9

In Fig. 10 the influence of the dissolved solids concentration upon the dewatering capacity of a wash column (diameter approx. 30cm) is presented for a constant effective diameter of the ice crystals of 0.25mm.

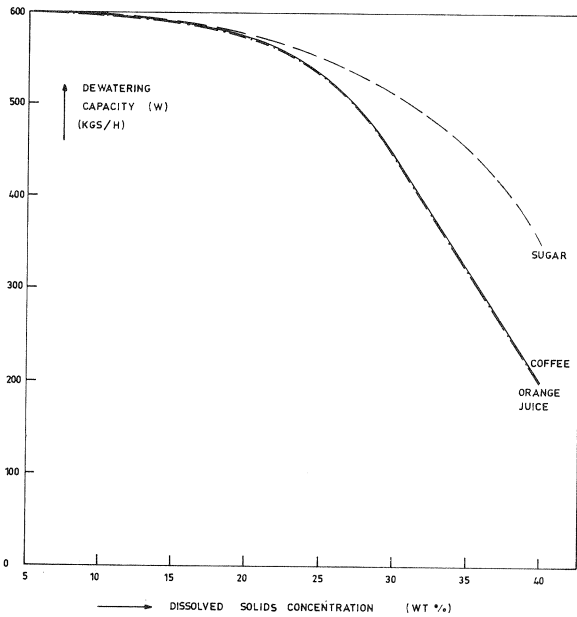


FIG. 10

From Fig. 10 it can be seen that a higher dissolved solids concentrations the viscosity has a considerable effect upon the dewatering capacity of the wash column.

III. PROCESS ECONOMICS

To demonstrate the influence of the process variables upon the final dewatering costs described in chapter II (in case the dissolved solids concentration and mean residence time) we will calculate the dewatering costs for 4 different freeze concentration plants.

In the calculation of the dewatering costs it is assumed that in the crystallization section ice crystals are formed with an effective diameter of 0,25mm. From Fig. 8 we are able to calculate the mean residence time of the ice crystals in the recrystallizer is known. It is then possible to calculate the number of scraped surface heat exchangers that are needed to produce the subcritical ice crystals.

In all the freeze concentration plants use is made of the same type of wash column (diamter aprox. 30 cm).

IIIa. Description of the 4 examples

Example 1 Sugar Solution (see Fig. 11)

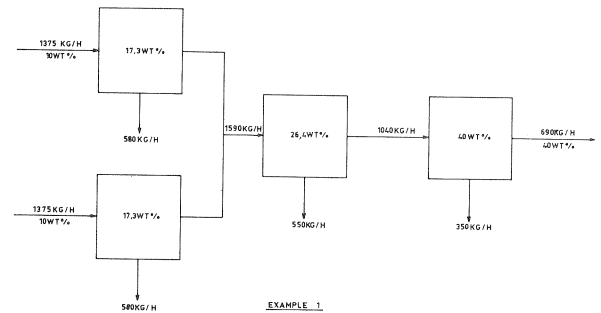


FIG. 11

A 10 wt% sugar solution is concentrated to 40 wt% in three stages.

The first stage consists of two freeze concentrator units and the concentration is increased from 10wt% to 17,3 wt%.

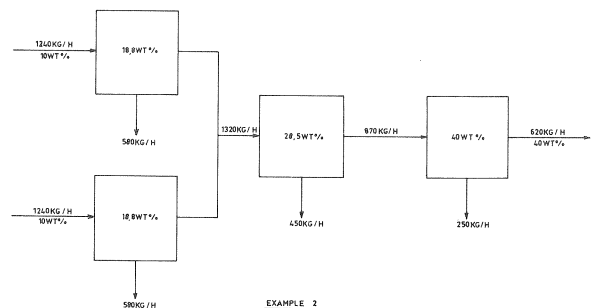
The second stage consists of one freeze concentrator unit where the concentration is increased from 17,3wt% to 26,4 wt%.

The third stage is again one freeze concentrator unit and the concentration is now increased from 26,4wt% to 40 wt%.

From Fig. 8 it follows that the mean residence time of the ice crystals in both the first and the second stage in one hour, while the mean residence time in the third stage amounts to two hours.

From Fig. 10 it follows that the dewatering capacity in the first stage is 580 kgs/h., in the second stage 550 kgs/h., while in the third stage a dewatering capacity of 250 kgs/h. can be achieved. Consequently the total dewatering capacity of the freeze concentrator plant is 2060 kgs/h.

Example 2 Coffee Solution (see Fig. 12)



A 10 wt% coffee solution is concentrated to 40wt% in three stages with the same procedure as described in example 1. The mean residence time of the ice crystals in the first stage is 1,5 hours in the second stage 2,7 hours and in the thirs stage 3,6 hours.

The total dewatering capacity is now 1860 kgs/h.

Example 3 Orange juice Solution (see Fig. 13)

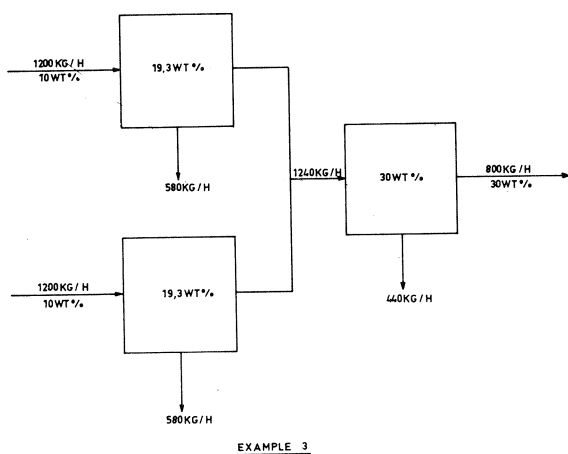


FIG. 13

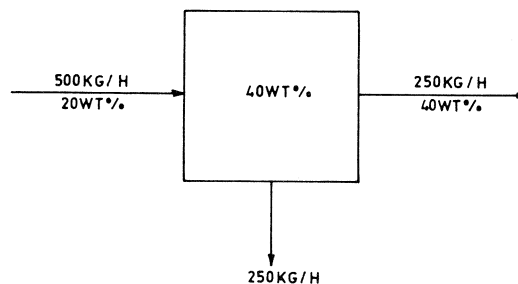
A 10 wt% orange juice solution is concentrated in two stages to 30 wt%, both stages consist of one freeze concentration unit. In the first stage the orange juice solution is concentrated from 10 wt% to 19,3 wt% while in the second stage the solution is concentrated from 19,3 wt% to 30 wt%.

The mean residence time of the ice crystals in the first stage is 2 hours and in the second stage 3,1 hours.

The total dewatering capacity of the freeze concentration plant is 1600 kgs/h.

In this example the final concentration is limited to 30 wt% because above this concentration the mean residence time needed to obtain the crystals of 0,25mm becomes so large that it is economically unattractive to construct such a large recrystallizer.

Example 4 Coffee Solution (see Fig. 14)



EXAMPLE 4

FIG. 14

A 20wt% coffee solution is concentrated to 40 wt% in one stage. The mean residence time of the ice crystals is 3,6 hours and the plant has a dewatering capacity of 250 kgs/h.

IIIb. Discussion

In table 1 the utilities (electricity, cooling water and steam), labour and investment are shown for the four examples.

TABLE 1	Example 1 sugar extract 5% - 40%	Example 2 coffee extract (i) 5% - 40%	Example 3 orange juice 10% - 30%	Example 4 coffee extract (i) 20% - 40%
1) UTILITIES *:				
- electricity (kw)	200	215	200	57
- cooling water (m ³ /hr)	40	45	40	10
- steam (kg/hr)	320	300	260	40
2) LABOR :				
- operator	1	1	0,75	0,25
3) INVESTMENT: (Dfl.)	1.300.000,00	1.700.000,00	1.600.000,00	440.000,00
4) DEWATERING - CAPACITY (kg/hr)	2060	1860	1600	250

* = inclusive refrigerating plant

With the assumptions stated in Table II the total production as well as the dewatering cost for each example can be calculated (see Table III).

TABLE 2

ASSUMPTIONS

<u>Operating hours</u> :	For all examples the calculations are based on 7.200 operating hours per year.
<u>Energy costs</u> :	Electricity : at Dfl. 0.05 /KW cooling water : at Dfl. 0.10 / m ³ steam : at Dfl.10.00 / ton
<u>Labor</u> :	at Dfl. 10.00 /hr.
<u>Maintenance</u> :	costs are based on 2% p.a. of total investment
<u>Capital costs</u> :	write off at 10% per year, interest payment of investment are based on 6% p.a.

Not included in the cost of freeze concentration are the shipping costs of the equipment, the cost of the building, direct supervision and labor, cost of operating supplies and plant overhead costs.

	Example 1 sugar extract 5% - 40%	Example 2 coffee extract (f) 5% - 40%	Example 3 orange juice 10% - 30%	Example 4 coffee extract (f) 20% - 40%
1) UTILITIES - electricity - cooling water - steam	72.000.00 29.000.00 23.000.00 124.000.00	77.000.00 31.000.00 22.000.00 130.000.00	72.000.00 29.000.00 19.000.00 120.000.00	21.000.00 7.000.00 3.000.00 31.000.00
2) LABOR	72.000.00	72.000.00	54.000.00	18.000.00
3) MAINTENANCE* total variable costs	26.000.00 222.000.00	34.000.00 236.000.00	32.000.00 206.000.00	9.000.00 58.000.00
4) WRITE OFF in 10 years	130.000.00	170.000.00	160.000.00	44.000.00
5) INTEREST PAYMENT of investment based on 6/ p.a.	39.000.00	51.000.00	48.000.00	13.000.00
total fixed costs	169.000.00	221.000.00	208.000.00	57.000.00
total production costs	391.000.00	457.000.00	414.000.00	115.000.00
dewatering costs (Dfl./1000 kg water)	26.30	34.10	35.90	63.70

* = based on 2% of total investment

When comparing the dewatering cost of the four examples it follows that :

- the dewatering cost of both the coffee solution (example 2) and the orange juice solution (example 3) are considerably higher as compared with the dewatering cost of the sugar solution (example 1).
- the coffee solution used in example 2 can be concentrated to 40wt% while the orange juice used in example 3 can only be concentrated to approx. 30wt%. Concentration of the orange juice to a higher concentration than 30wt% becomes economically unattractive because of the high mean residence time of the ice crystals that are involved. The high residence time results in a very large re-crystallizer and a large number of scraped surface heat exchangers.
- the dewatering cost in the case of an initial con-

centration of 20wt% (example 4) are about 2 times higher as compared with the dewatering costs in the case of an initial concentration of 10wt%. (Example 4).

IV. CONCLUSIONS

Vegetable juices and infusions can be concentrated in to high dissolved solids concentrations. It depends upon the initial and final concentration whether a concentration in more than one stage is economically preferable. Both the dewatering capacity and the ultimate concentration depend upon the liquid foods to be concentrated.

VAN PELT W.H.J.M., Concentration par congélation des jus et extraits végétaux. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin, 1973.

Dans la concentration par congélation l'eau est sous traité à la solution par cristallisation et ensuite séparée. Dans des cristalliseurs équipés d'agitateurs, refroidis indirectement par des cristaux minuscules contenus dans le produit, il se forme des cristaux de glacesphériques ayant de grands diamètres effectifs. Le diamètre effectif (d_{eff}) des cristaux ainsi produits est une fonction du temps de séjours moyen (τ) des cristaux et une fonction de la concentration des solides dissous (C) du concentré.

Les cristaux de glace sont séparés entièrement du concentré dans une colonne de lavage de conception nouvelle. La capacité de déshydratation de cette colonne de lavage est une fonction de diamètre effectif (d_{eff}) des cristaux de glace et de la viscosité du concentré (η). Le procédé de concentration par congélation peut être appliqué pour concentrer les jus végétaux. Ces caractéristiques des divers jus végétaux sont différentes. Par conséquence, la capacité de déshydratation d'une unité standard de concentration par congélation, de même que la congélation finale qu'on peut obtenir, dépendent du jus végétal à concentrer.

VAN PELT W.H.J.M., Concentración por congelación de jugos y extractos vegetales. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Por el método de concentración por congelación, se quita agua de la solución por cristalización y a continuación se separa el agua. En cristalizadores con agitadores, enfriados indirectamente por cristales muy pequeños en el alimentador, pueden producirse cristales de hielo esférico con diámetros grandes efectivos. El diámetro efectivo (d_{ef}) de los cristales así producidos, depende del tiempo de permanencia (τ) de los cristales y también de la concentración de los sólidos disueltos (C) del concentrado. Los cristales de hielo son completamente separados del concentrado en una columna de lavado de avanzado diseño.

La capacidad de la columna de lavado, depende del diámetro

metro efectivo (d_{eff}) de los cristales de hielo y de la viscosidad (η) del concentrado. El proceso de concentración por congelación puede aplicarse para la concentración de jugos vegetales. Las propiedades físicas de los diferentes jugos vegetales son diferentes. Como consecuencia, la capacidad de un determinado equipo concentrador de congelación, depende del tipo del jugo. Este influye en el grado de concentración que puede obtenerse.

VAN PELT W.H.J.M., Freeze concentration of vegetable juices and infusions. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

In freeze concentration water is withdrawn from the solution by crystallization and thereupon separated. In stirred crystallizers, indirectly cooled by very small crystals in the feed, spherical ice crystals with large effective diameters can be produced. The effective diameter (d_{eff}) of the crystals thus produced, is a function of the mean residence time (τ) of the crystals and a function of the dissolved solids concentration (C) of the concentrate. The ice crystals are fully separated from the concentrate in a wash column of novel design. The dewatering capacity of the wash column is a function of the effective diameter (d_{eff}) of the ice crystals and the viscosity of the concentrate (η).

The freeze concentration process can be used for the concentration of vegetable juices. The physical properties of different vegetable juices diverse. Consequently the dewatering capacity of a standard freeze concentration unit as well as the final concentration which can be obtained depend upon the vegetable juice to be concentrated.

VAN PELT W.H.J.M., Gefrierkonzentrieren von Gemüsesäften und Pflanzenextrakte. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Im Gefrierkonzentrieren wird der Lösung das Wasser durch

Kristallisierung entzogen und anschliessend ausgeschieden. In den mit einem Rührwerk ausgerüsteten Kristallisatoren wird von den überaus kleinen Kristallen in dem zugeführten Produkt indirekt gekühlt werden, bilden sich sphärische Eiskristalle mit einem grossen wirksamen Durchmesser.

Der wirksame Durchmesser (d_{eff}) der auf diese Weise entstandenen Kristalle wird durch die durchschnittliche Aufenthaltszeit (τ) der Kristalle und durch die Trockensubstanzkonzentration (C) im Konzentrat bedingt.

Die Eiskristalle werden in einer Waschsäule neuer Bauart völlig vom Konzentrat abgetrennt. Die Entwässerungsleistung der Waschsäule wird durch den wirksamen Durchmesser (d_{eff}) der Eiskristalle und durch die Viskosität des Konzentrats (η) bedingt. Das Gefrierkonzentrierungsverfahren kann zum Konzentrieren von Gemüsesäften angewandt werden. Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Gemüsesäften sind verschieden. Demzufolge ist die Entwässerungsleistung einer Standard-Gefrierkonzentriereinheit, sowie die erreichbare Endkonzentration von dem zu konzentrierenden Gemüsesaft abhängig.

DISCUSSION

M. SIVETZ : Could you tell us in running coffee through your pilot units or commercial units? Does the extract taste the same when it enters at a 20% and it comes out at 30 or 35%, as tasted by experienced coffee taster?

W.H.J.M. VAN PELT : Yes, Mister Sivetz, of course I tasted it myself but that is not a relevant answer if I give you that. But as far as we know from the coffee companies who did this test, they got an excellent extract out of the unit, but they could not detect the difference between the original extract and the concentrated extract. Of course, in these units you can improve your taste with a freeze concentration unit. The only thing you can do, is you can lose something with it.

INFLUENCIA DEL MODO DE PREPARACION DE MUESTRAS DE CAFE TOSTADO COLOMBIANO SOBRE LA CONCENTRACION DE RADICALES LIBRES DETERMINADO POR EL METODO E. S. R.

- (*) L. C. Hernández P.
- (*) J. Rodríguez L.
- (*) E. Albis G.
- (*) G. Fritsch



Jaime Rodríguez L.

INTRODUCCION

Debido a reacciones pirolíticas, se producen radicales libres durante el tostado del café O'MEARA, TRUBY y SHAW (2). Con los espectrómetros de resonancia para magnética electrónica (E.S.R.) modernos, es posible de detectar pequeñas modificaciones en el proceso del tostado por variación en la concentración de radicales \bar{I} libres. Aunque no se pueda efectuar un análisis cualitativo de los radicales libres, puesto que la señal E.S.R. no muestra una estructura hiperfina, la observación de las variaciones en la concentración de los radicales libres, permiten en muchos casos obtener conclusiones so-

(*) Universidad Nacional, Bogotá, Colombia
Departamento de Física,

bre el papel del parámetro variado. Así los radicales libres en el café tostado, sirven como indicadores de cambios químicos en los cuales son involucrados.

Debido al contenido de grasas en el café, reacciones de oxidación durante y después del tostado, son de una gran importancia para la calidad organoléptica del café tostado. El efecto del oxígeno se manifiesta en unos casos, por una disminución de la concentración de radicales libres (efecto "scavenger") o en otros por un ensanchamiento de la señal, debido a la absorción del oxígeno. Para nuestro caso interesa saber si efectivamente el oxígeno causa tales efectos en el café durante el tostado, PIETTE (2), INGRAM (3).

Las reacciones de oxidación en un producto alimenticio generalmente son menos abundantes si el contenido de

agua aumenta, LABUZA, TANNENBAUM, KAREL (4). Además de un efecto protector contra la oxidación, el agua puede reaccionar directamente con los radicales libres y originar una disminución de la concentración, debido a la recombinación de los radicales libres, FRITSCH, REYMOND (5). Este efecto del agua es más pronunciado cuanto más móviles son las moléculas de agua, es decir cuando el contenido de agua en la muestra es mayor. Si aumentamos progresivamente el porcentaje de agua en el café, podremos determinar el valor crítico, por encima del cual el agua posee bastante movilidad para causar recombinaciones de los radicales libres.

Estas consideraciones nos llevaron a efectuar el trabajo que aquí presentamos, en el cual se estudió el efecto del oxígeno y del contenido en agua, sobre la concentración de radicales libres producidos en muestras de café tostado.

PREPARACION DE MUESTRAS

Las muestras de café estudiadas en el presente trabajo, fueron preparadas a partir de granos de café suministrados por la Federación Nacional de Cafeteros, y provenientes de la localidad de Mesitas (Depto. de Cundinamarca, Colombia). Como nuestro principal interés era el análisis de la influencia sobre la concentración de radicales libres, del modo de tostado de muestras de café seleccionadas, se construyó un horno especial que permitió realizar un tostado bastante homogéneo, a temperaturas comprendidas entre los 220 y los 260 grados centígrados y en diferentes atmósferas: aire, oxígeno, nitrógeno.

La secuencia de las principales operaciones en la preparación de las muestras, se puede resumir así: en primer lugar se descascararon los granos, luego se tostaron, después se molieron y se tamizaron, seleccionándose granos "medios" de un diámetro comprendido entre 0,5 y 1mm y granos "finos" de diámetro inferior a 0,5mm. Finalmente se introdujeron en tubos de cuarzo todos de igual diámetro (muestras M). Para otras muestras se procedió a moler el grano descascarado y luego se pasó a la tostadora (muestras MP). Sobre cada uno de los tubos se precisó: el tiempo de tostado (9 a 18 minutos), la temperatura de tostado (220 a 260°C), la atmósfera en la cual se efectuó el tostado (aire, nitrógeno, oxígeno) y la fineza del polvo de café (fino, medio). Igualmente se determinó, para cada una de las anteriores muestras la pérdida relativa de peso sufrida durante el tostado y una densidad lineal D expresada en gramos de café por centímetro de tubo.

ANALISIS DE LAS MUESTRAS EN RESONANCIA MAGNETICA ELECTRONICA E. S. R.

La determinación de la concentración de radicales libres en las muestras de café, se efectuó a partir de los espectros de Resonancia Magnética de Spin Electrónico

(E.S.R.). Tales espectros se obtuvieron con la ayuda de un espectrómetro E.S.R. de la casa Varian, modelo V-4502, que trabaja en la banda X de la micro-ondas. La muestra se coloca dentro de una cavidad rectangular diseñada y sincronizada para funcionar en el modo TE₁₀₂. En la gráfica de la Figura 1 se muestra la forma completa de uno de los espectros obtenidos, el cual abarca un rango de valores del campo magnético estático H₀ de 5.000 Gauss.

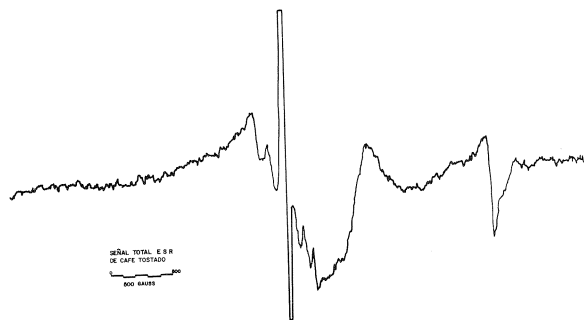


Fig. 1. Espectro completo de E.S.R. para una muestra de café colombiano, tostado durante 15 minutos a la temperatura de 240°C.

La forma de este espectro, revela la presencia de varios posibles centros paramagnéticos en la muestra de café; en el vecindario de su parte central se puede observar una línea fina e intensa, que cubre unos 10 Gauss y que corresponde a la presencia de radicales libres. En el presente trabajo nos hemos limitado únicamente al análisis de esta última porción del espectro (Figura 2.)

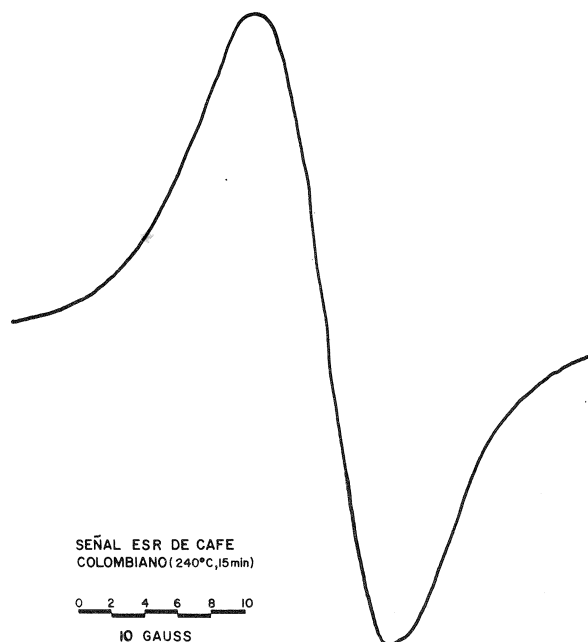


Fig.2. Señal de resonancia de radicales libres en el café

El cálculo de la concentración de radicales libres en el café, se llevó a cabo por doble integración, tanto de la señal de resonancia de una muestra patrón, el "strong pitch", cuya concentración en radicales libres se conoce, como de la señal de la muestra analizada. Debido a que la variación de la forma de las diferentes señales de resonancia era despreciable, la concentración relativa de radicales libres de las distintas muestras de café se determinó, por comparación de las amplitudes respectivas.

RESULTADOS

1. Influencia de la temperatura y del tiempo de tostado

Las curvas de la Figura 3 muestran las variaciones de la concentración de radicales libres expresada en spins/gramo y que llamaremos por comodidad C, en función de la temperatura de tostado para diferentes tiempos de tostado: t = 12, 15 y 18 minutos, en atmósfera de aire. Los valores de C hallados por nosotros, son comparables

a los que encontraron O'MEARA, TRUBY y SHAW (1), en su trabajo. La forma exponencial de las curvas nos sugirió la siguiente explicación: si llamamos E_a la energía de activación en la formación de radicales libres en las muestras de café durante el proceso de tostado, a una temperatura T°K, entonces C podrá escribirse bajo la forma: $C = A \text{ Exp } (-E_a/kT)$. Si ΔT representa el rango de temperaturas consideradas en nuestro experimento (220 a 260°C podemos escribir: $T = T_0 + \Delta T$ con $T_0 = 273 + 220 = 490^\circ\text{K}$, de tal suerte que C se puede expresar así:

$$C(\Delta T) = \left(A e^{E_a/kT_0} \right) \cdot \text{Exp} \left(-E_a \Delta T / T_0^2 k \right)$$

Esta expresión analítica, equivale a variaciones exponenciales de $C(\Delta T)$ en función de ΔT , en el rango de temperaturas consideradas. Los resultados experimentales dan para E_a , un valor aproximado de 28 Kcal/mol, que es comparable con algunos valores de E_a que se encuentran en trabajos realizados por otros métodos de investigación para radicales libres, MOORE (6).

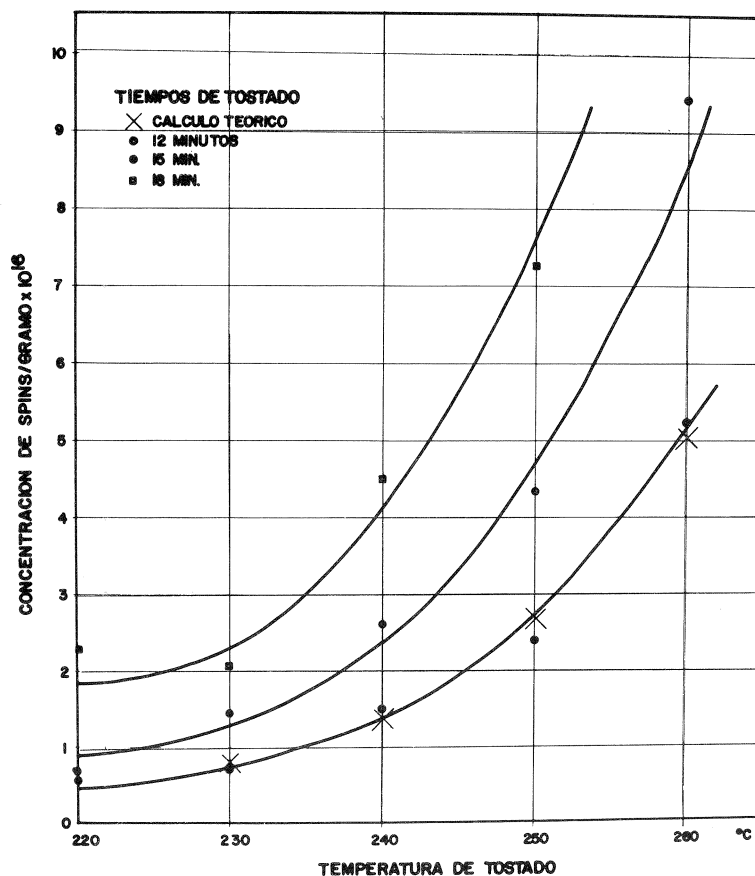


Fig. 3. Influencia de la temperatura y del tiempo de tostado sobre la concentración de radicales libres

2. Pérdida de peso y factor de remisión

Las muestras se colocaron en un horno a una temperatura de 105°C durante 4 horas. A esta temperatura la pérdida de peso se debe no sólo a la evaporación del agua, sino también a la evaporación de otras sustancias, CHASSEVENT, DALGER (7). La pérdida de peso representa entonces un valor aproximado del contenido de agua en la muestra. Por otro lado, existe agua ligada que no alcanza la desorción a 105°C y cuya cantidad es difícil de estimar. La figura 4 presenta las variaciones de C en función de la pérdida de peso.

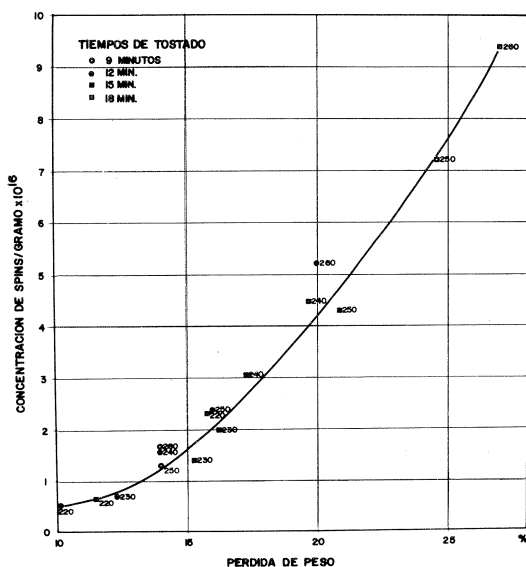


Fig. 4. Relación entre la concentración de los radicales libres en el café y la pérdida de peso durante el tostado.

Se determinó igualmente para todas las muestras el factor de remisión, empleando un fotómetro fotoeléctrico de remisión "ELREPHO" de la casa Zeiss.

Los resultados relativos a la pérdida de peso y al factor de remisión para muestras tostadas entre 220 y 260°C y entre 9 y 18 minutos en atmósfera de aire, presentan en las tablas 1 y 2 respectivamente.

TABLA 1 PERDIDA DE PESO (%)

TIEMPOS DE TOSTADO	TEMPERATURA DE TOSTADO				
	220°C	230°C	240°C	250°C	260°C
9 MIN.					14.0
12 MIN.	10.1	12.3	14.0	16.0	19.9
15 MIN.	11.5	15.3	17.3	20.8	27.0
18 MIN.	15.8	16.2	19.7	24.6	

TABLA 2 FACTOR DE REMISION (%)

TIEMPOS DE TOSTADO	TEMPERATURA DE TOSTADO				
	220°C	230°C	240°C	250°C	260°C
9 MIN.					10.1
12 MIN.	12.3	11.2	10.2	8.7	5.1
15 MIN.	10.7	8.8	6.4	4.4	1.9
18 MIN.	8.8	8.1	5.1	2.8	

3. Influencia de la atmósfera de tostado

Para examinar la influencia de la atmósfera de tostado sobre C, se sometieron a tostado, tres muestras de café en polvo de fineza media, a una temperatura de 240°C durante 15 minutos, en respectivas corrientes de oxígeno, nitrógeno o en nitrógeno introducido en el horno después de haberse sometido a vacío previo de 10^{-2} mm. Hg. La determinación de C, una hora después del tostado, dió los siguientes resultados :

para la muestra tostada en atmósfera de oxígeno :

$$C = 2,5 \times 10^{16} \text{ spins/g.}$$

para la muestra tostada en atmósfera de N_2 :

$$C = 2,3 \times 10^{16} \text{ spins/g.}$$

para la muestra tostada en N_2 con vacío previo :

$$C = 1,8 \times 10^{16} \text{ spins/g.}$$

Medidas posteriores sucesivas, permitieron trazar las curvas de la Figura 5, que presentan las variaciones de \bar{C} , en función del tiempo de envejecimiento de las muestras guardadas en la oscuridad.

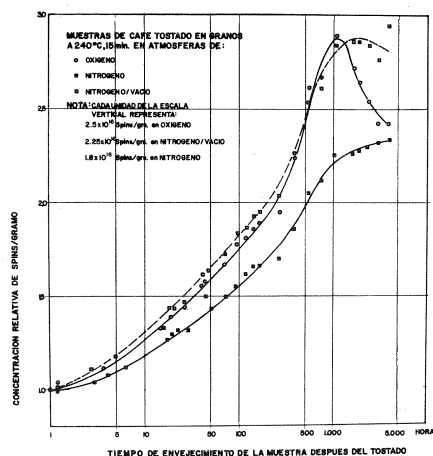


Fig. 5. Aumento de la concentración de los radicales libres en el café con el tiempo de envejecimiento de las muestras (M gramos) tostadas en diferentes atmósferas : oxígeno, nitrógeno y nitrógeno con vacío previo (3 horas en el vacío de $5 \cdot 10^{-2}$ mm. Hg. antes del tostado).

Obsérvese que al cabo de unas 1.000 horas, el valor de C tiende a un valor constante para la muestra tostada en nitrógeno, mientras que ese valor disminuye para la muestra tostada en oxígeno. La concentración C de las muestras tostadas en nitrógeno, también disminuirá a partir de 5.000 horas según resultados obtenidos con otras muestras.

Las curvas de la Figura 6 muestran resultados de mediciones similares efectuadas con muestras de café MP, es decir con muestras en las cuales el café se molió antes de hacerse pasar por el horno de tostado.

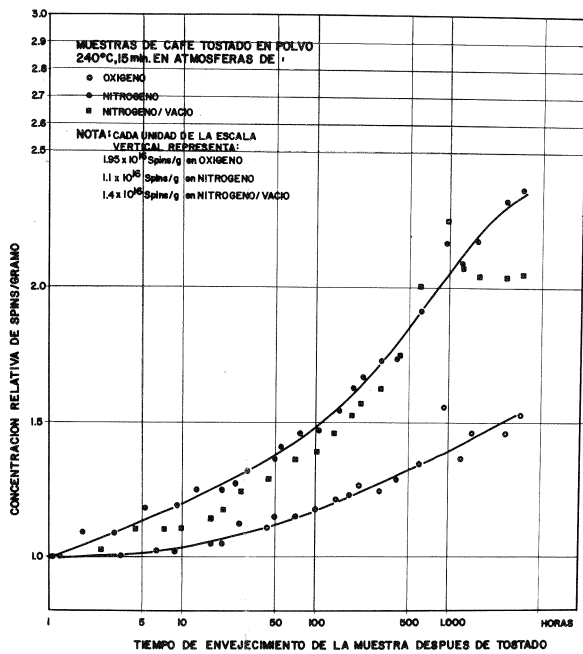


Fig. 6. Aumento de la concentración de los radicales libres en el café con el tiempo de envejecimiento de las muestras MP (polvo) tostadas en diferentes atmósferas: oxígeno, nitrógeno y nitrógeno en vacío previo (3 horas en el vacío de 5 · 10⁻²mm. Fig. antes del tostado)

En estas gráficas se observa que C aumenta más lentamente con el tiempo de envejecimiento de la muestra y que el efecto de la atmósfera de oxígeno respecto a la atmósfera de nitrógeno, es más pronunciado.

4. Influencia de la humedad

Se tomaron 6 muestras M de café, tostadas a 240°C, durante 15 minutos, y se expusieron a una atmósfera húmeda en un recipiente con solución saturada de nitrato de potasio, durante intervalos de tiempo de 1, 2, 4, 8, 15 y 24 horas respectivamente. Se determinó luego el porcentaje de humedad de cada muestra, e inmediatamente se sellaron los tubos que las contenían. En las curvas de la Figura 7, se pueden observar las variaciones de C, para diferentes humedades, en función del tiempo de envejecimiento de las muestras.

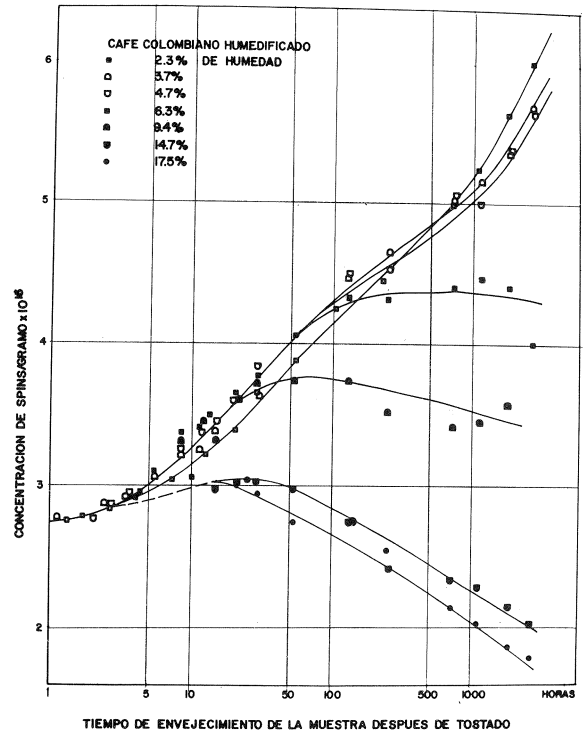


Fig. 7. Influencia de la humedad de las muestras de café sobre la concentración de los radicales libres, en función del tiempo de envejecimiento.

Situaciones similares respecto al comportamiento de C con muestras tostadas en atmósferas de oxígeno y argón, se habían observado ya en mediciones anteriores, FRITSCH, LOPEZ (8), como se puede ver en la Figura 8.

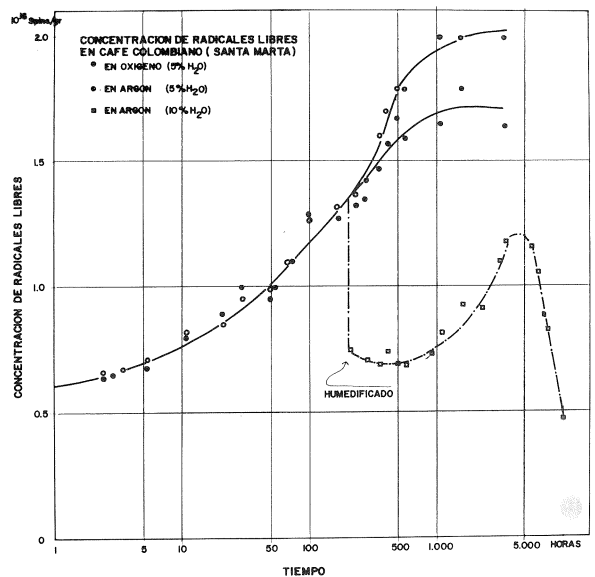


Fig. 8. Influencia simultánea de la humedad y de la atmósfera de tostado (oxígeno, argón) sobre la concentración de radicales libres.

Nótese que un aumento en la humedad de la muestra de 5 a 10% después de 200 horas, produjo una disminución brusca en un factor 2 de la concentración de radicales libres.

5. Influencia de la luz solar

Se efectuaron algunos ensayos, con el fin de observar la influencia de la luz solar sobre el valor de C. Se constató que una exposición de las muestras a la luz solar durante 4 horas, producía un aumento en la concentración de radicales libres, en un factor de 3 para las muestras de café tostado y en un factor de 4 para las muestras de café verde. Este hecho nos obligó a guardar las muestras en la oscuridad, para evitar la generación de radicales libres por la luz del día.

6. Influencia del tiempo de tostado sobre el factor de remisión, la concentración de radicales libres y el contenido de agua de muestras de café.

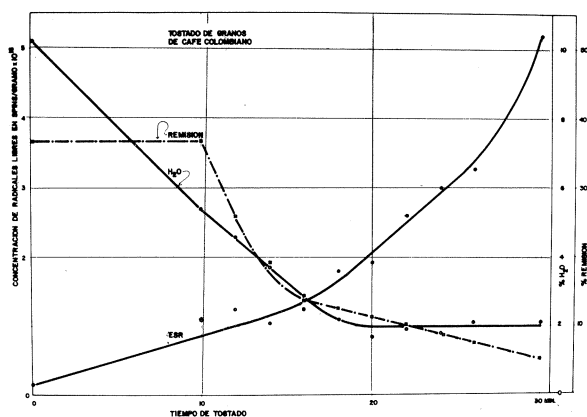


Fig. 9. Influencia del tiempo de tostado de granos de café sobre la concentración de radicales libres, el factor de remisión y el contenido de agua.

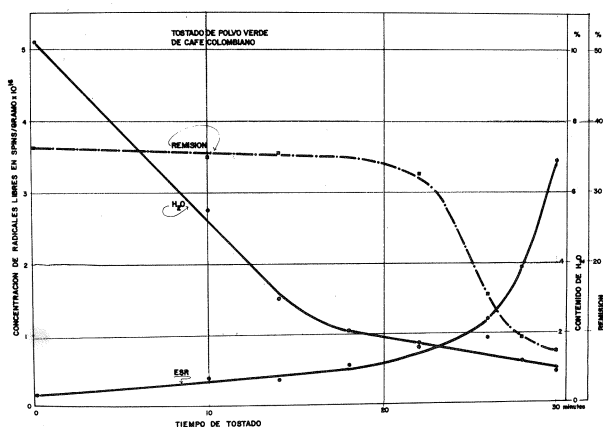


Fig. 10. Influencia del tiempo de tostado de polvo de café verde sobre la concentración de radicales libres, el factor de remisión y el contenido de agua.

En las Figuras 9 y 10 hemos presentado las variaciones de C, del factor de remisión y del contenido de agua en muestras de café tipo M y tipo MP, respectivamente. En ambos caso (M y MP) la concentración de los radicales libres, aumenta con el tiempo en primera aproximación, inversamente proporcional al factor de remisión. Se observa que para las primeras muestras, la remisión comienza a disminuir cuando el tiempo de tostado alcanza el valor de 10 minutos, mientras que el contenido de agua disminuye y permanece constante a partir de 20 minutos de tostado. Para las muestras tipo MP acontece algo diferente: El factor de remisión disminuye sólo a partir de 20 minutos de tostado y la concentración de radicales libres aumenta muy poco por debajo de 20 minutos y crece rápidamente por encima de este valor del tiempo de tostado.

Cabe añadir que durante el tostado del polvo verde de café, no se produce el olor típico del café tostado, aun cuando aparece el color característico.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

El aumento de la concentración de radicales libres con el tiempo, en productos alimenticios, se explica en muchos casos como resultado de cadenas de reacciones entre grasas no saturadas y el oxígeno. LABUZA, TANNENBAUM, KAREL (4), MUNDAY, EDWARDS, KERKUT (9), SCHULTZ, DAY, SINNHUBER (10).

En el caso del tostado de granos de café, no aparece un efecto del oxígeno sino a partir de mil horas después del tostado. Esto sugiere que un aumento de la concentración de radicales libres se debe en gran parte a reacciones en las cuales el oxígeno no interviene de manera apreciable. Es posible que las reacciones pirolíticas produzcan compuestos poco estables que se descomponen poco a poco en el transcurso del tiempo con producción de radicales libres.

Sin embargo en el tostado de polvo verde, el tratamiento con oxígeno produce una concentración más baja de radicales libres, que en el curso de un tratamiento con nitrógeno. Pensamos que el "triturado" de los granos verdes, rompe las paredes de las células vegetales, exponiendo así las sustancias internas de aquellas a la acción del oxígeno. Puesto que no hemos detectado cambio apreciable en el ancho de las líneas de resonancia interpretaremos que a la más pequeña amplitud de señal (muestra con oxígeno) corresponde la más pequeña concentración de radicales libres y viceversa (caso de muestra con nitrógeno). Los resultados que obtuvimos al medir el factor de remisión y la concentración de radicales libres durante el tostado en atmósfera de aire, es tan en acuerdo con los que acabamos de exponer. Comparando los resultados obtenidos con granos enteros y con polvo verde de café, se observa un "retraso" del proceso de oscurecimiento en las muestras de estos últimos, respecto a las de los primeros. Eso quiere decir, que la muestra de polvo verde tiene para cada valor

del tiempo, un factor de remisión más alto y una concentración de radicales libres más baja, que en la muestra de granos enteros.

El contenido de agua en café molido después del tostado de los granos, influye considerablemente sobre la concentración. Los resultados de la Figura 7 muestran que dicha concentración aumenta para contenidos de agua inferior a un valor de más o menos 5%, tiende a disminuir para contenidos de agua superior a un valor de más o menos 10% y queda casi constante entre esos valores. Esto muestra que una parte (más o menos la mitad) de los radicales libres, se recombinan bajo la acción del agua. Tal acción no es posible, sino cuando las moléculas de agua son bastante móviles para reaccionar con los radicales libres. Los resultados indican que el agua posee esta movilidad solamente por encima de un valor de 5% ("agua libre"), mientras que por debajo de ese valor, el agua estaría ligada. Sin embargo, el efecto del agua sobre la concentración de radicales libres en el café, no aparece tan fuerte como en los resultados de FRITSCH, REYMOND (5) quienes estudiaron el efecto del agua, sobre la concentración de radicales libres en muestras irradiadas de pectina. El contenido de agua en éstas últimas, varía entre 1,9 y 18% (para nuestras muestras de café ese contenido varió de 2,3% a 17,5%). Diez horas después de la humidificación de las muestras de café, la diferencia en la concentración de radicales libres entre contenidos de agua de 2,3% y 17,5%, es del orden de 10%. Los valores correspondientes en la pectina (muestras de 1,9% y de 18%) se diferencian en un factor de más de 100. Los radicales libres de la pectina, poseen muchos grupos polares y ésta es la razón de la sensibilidad de la concentración de radicales libres hacia el agua. Contrariamente a esto, los radicales libres del café son mucho menos sensibles hacia el agua; este hecho es muy notorio en los resultados de las mediciones de la concentración de radicales libres en residuos secados de café, después de su extracción a 92°C; se observa, en lo referente a la concentración de radicales libres, que su valor es aún del orden de la mitad del valor encontrado antes de efectuarse la extracción. Este resultado es similar, si se realiza la extracción con benceno.

Como conclusión al presente trabajo, pensamos que el análisis de la concentración de radicales libres en el café, sirve como indicador de procesos que presentan un gran interés en el estudio de las cualidades del café, entre los cuales podemos citar los procesos pirolíticos, la actividad del agua y los efectos de los gases absorbidos por las muestras de café.

Antes de concluir esta presentación deseamos expresar nuestro agradecimiento a las personas que en una u otra forma colaboraron con nosotros, en particular al Dr. Marco Quijano Rico de la Federación Nacional de Cafeteros, a la Srta. Ing. Química Lila Carrillo, al Sr. Rodrigo Fernandez, al Sr. Wolfgang Schmelzer y a la Sra. Clara Margarita Castillo de Sanchez.

REFERENCIAS

1. O'MEARA J.P., TRUBY F.K., and SHAW T.M. Free radicals in roasted coffee. *Food Research* (1957), 22, 96-101.
2. PIETTE L.H., *Chemical Applications of E.P.R.*, Pergamon Press, New York (1960).
3. INGRAM D.J.E., *Free radicals as Studied by Electron Spin Resonance*. Butterworths London (1958).
4. LABUZA T.P., TANNENBAUM S.R. y KAREL M. Water content and Stability of Low-Moisture and Intermediate-Moisture Foods. *Food Technol.* (1970) 24, 543-550.
5. FRITSCH G., REYMOND D., Effects of X-Rays on Pectin Studied by Electron Spin Resonance. *Int. J. Appl. Rad. Isot.* (1970), 21, 329-334.
6. MOORE W.J., *Physical Chemistry*, Prentice Hall (1955).
7. CHASSEVENT F., DALGER G., Determination de la teneur en eau des extraits de café en poudre soluble par spectrophotométrie dans le proche infrarouge, la méthode de Karl Fischer et les méthodes d'étuvage. 5ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Lisbonne (1971), ASIC (Paris).
8. FRITSCH G., LOPEZ T.C., Radicales libres en el café colombiano. Primer Seminario de Física del Estado sólido, Bucaramanga, Colombia (1972).
9. MUNDAY K.A., EDWARDS M.L., and KERKUT G.A., Free radicals in lyophilised food materials *J.Sci. Food Agri.* (1962), 13, 455.
10. SCHULTZ H.W., DAY E., y SINNHUBER R.O., Lipids and their oxidation. *AVI Publ. Co.*, Westport, Conn. (1962).

HERNANDEZ L.C., RODRIGUEZ J. ALBISE, FRITSCH G. Influence des conditions de la préparation d'échantillons de café torréfié sur la concentration de radicaux libres déterminée au moyen de E.S.R. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

On étudie le spectre de résonance paramagnétique électronique de quelques échantillons de café colombien torréfiés à des températures comprises entre 220 et 260°C pendant 9 à 18 minutes et dans des atmosphères d'air, d'oxygène et d'azote. Notre analyse s'est bornée à la raie d'absorption située au centre du spectre, et qui est due à la présence de radicaux libres dans le café. Nous avons observé que la concentration de radicaux libres augmentait au cours du temps de vieillissement des échantillons et que l'oxygène avait un certain effet sur cette concentration. La forme fonctionnelle entre la concentration de radicaux libres et la température de torréfaction nous a permis la détermination d'une valeur moyenne de l'énergie d'activation relative à la formation des radicaux libres (28 Kcal/mol). On observe que la concentration des radicaux libres dans les échantillons placés auparavant dans une atmosphère humide pendant des temps différents est fortement influencée par la teneur en eau en dessous d'une valeur d'à peu près 5% d'eau il ne paraît pas y avoir des récombinaisons de radicaux libres,

tandis que pour des teneurs en eau supérieures à 10% la diminution de la concentration de radicaux libres est très marquée à cause de la mobilité des molécules d'eau.

HERNANDEZ L.C. RODRIGUEZ J. ALBIS E. FRITSCH G. Influencia del modo de preparación de muestras de café tostado colombiano sobre la concentración de radicales libres determinado por el método E.S.R. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Se estudia el espectro de resonancia magnética electrónica de muestras de café colombiano, tostadas a temperaturas entre 220 y 260°C, durante tiempos de 9 a 18 minutos y en atmósferas de aire, oxígeno y nitrógeno. El análisis se limitó a la línea de absorción central que corresponde a la presencia de radicales libres en el café. Observamos que la concentración de radicales libres aumenta con el tiempo de envejecimiento de las muestras, y un efecto del oxígeno sobre dicha concentración. La forma funcional de la concentración de radicales libres con la temperatura de tostado, permitió evaluar un valor promedio de la energía de activación en la formación de dichos radicales (28 Kcal/mol). En las muestras sometidas a una atmósfera húmeda después del tostado, se observa que la concentración de radicales libres está fuertemente afectada por el contenido de agua; por debajo de un valor más o menos 5% de contenido de agua, no parece haber una importante recombinación de radicales libres, mientras que para contenidos de agua de más de 10% la disminución de la concentración de radicales libres es muy notoria, debido a la mayor movilidad de las moléculas de agua.

HERNANDEZ L.C. RODRIGUEZ J. ALBIS E. FRITSCH G. Effect of the preparation procedure of roasted Colombian coffee samples on the concentration of free radicals as determined by E.S.R. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

We studied the E.S.R. spectrum of roasted Colombian coffee samples at temperatures between 220 and 260°C, during periods from 9 to 18 minutes and in atmosphere of air, oxygen and nitrogen. The analysis was limited to the central absorption line which corresponds to the presence of free radicals in the coffee. We observed that the concentration of free radicals increased with the age of the samples, and there was an effect of oxygen on the concentration. The dependence of the free radical concentration from the roasting temperature for the formation of the free radicals (28 Kcal/mol). We observed that the concentration of free radicals in samples having been placed in a humid atmosphere after roasting, was strongly influenced by the content of water: the water content up to 5% does not seem to cause a considerable recombination of free radicals while for a water content of more than 10%, the decrease of the concentration of free radicals is very noticeable due to the greater mobility of the water molecules.

HERNANDEZ L.C. RODRIGUEZ J. ALBIS E. FRITSCH G. Einfluss der Herstellungsbedingungen von Proben kolumbianischen Kaffees auf die Konzentration freier Radikale gemessen mit E.S.R. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Mittels Elektronen-Spin-Resonanz wurden Proben kolumbianischen Kaffees untersucht, die zwischen 220 und 260°C geröstet worden waren, mit Röstzeiten zwischen 9 und 18 Minuten, in Luft, Sauerstoff und Stickstoff. Die Analyse beschränkte sich auf dem Vorhandensein von freien Radikalen im Kaffee beruht. Es wurde eine Zunahme der Konzentration freier Radikale mit der Zeit, sowie ein Sauerstoffeffekt festgestellt. Aus der Abhängigkeit der Konzentration freier Radikale von der Rösttemperatur wurde eine mittlere Aktivierungsenergie für die Bildung freier Radikale berechnet (28 Kcal/mol). Einige Proben wurden in feuchter Atmosphäre nach dem Rösten gelagert. Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Konzentration freier Radikale vom Wassergehalt: unterhalb 5% Wassergehalt wurde keine nennenswerte Rekombination freier Radikale festgestellt, während oberhalb 10% die Abnahme der Konzentration freier Radikale erheblich ist, vermutlich auf Grund der grösseren Beweglichkeit der Wassermoleküle.

DISCUSION

E. PAEZ : Yo quisiera saber como distinguen la señal de radicales libres con otros centros paramagnéticos. Por ejemplo en el café, según nos informó el Dr. Quijano, existen ciertas cantidades considerables, por ejemplo de hierro, otros metales de transición, que evidentemente pueden ser centros paramagnéticos y también deberían presentar una señal.

J. RODRIGUEZ : Efectivamente en el café, en la señal que presentamos en la primera diapositiva se revela la posible presencia de otros centros paramagnéticos, ya que en esa gráfica se observan otras líneas de resonancia. En cuanto a la línea central, yo creo que el Dr. Fritsch puede explicarle de una manera muy concisa por qué nosotros afirmamos que corresponde a la presencia de radicales libres.

G. FRITSCH : La presencia de radicales libres se muestra solamente en un punto donde el campo magnético corresponde a un factor G de 2.004, es decir, es muy fácil de separar esos radicales libres de todos los otros centros paramagnéticos, como por ejemplo, los iones de manganeso, que tienen un espectro mucho más largo y en la primera diapositiva se podría ver las seis líneas de manganeso.

O. VITZTHUM : Han ustedes analizado también muestras de café fresco y de café viejo, y además de café instantáneo y diferentes especies de café?

J. RODRIGUEZ : Se estudiaron muestras de café fresco.

Los granos de café fresco nos fueron suministrados por la Federación Nacional de Cafeteros y son de un lugar muy específico, de Mesitas del Colegio. Los granos de café se tostaron, se molieron e inmediatamente se calculó el espectro y de algunos espectros se han calculado, después de varios meses de envejecimiento de la muestra. En café instantáneo en realidad no nos hemos interesado mucho por ese estudio, aunque se han hecho algunas mediciones. El Dr. Fritsch puede aclarar.

G. FRITSCH : Ich möchte gern dazu folgendes sagen. Wir haben einige Experimente vorher gemacht mit Kaffee aus der Gegend von Nariño und Santa Marta. Also sehr verschiedenen Gegenden von Kolumbien und es zeigte sich kein bedeutender Unterschied im Verhalten der freien Radikalen, als Funktion der Zeit, d.h. bis etwa 5.000 Stunden beobachtet und die zweite Frage alter und neuer Kaffee; wir haben immer den Kaffee frisch

bearbeitet, also frisch gerösteten Kaffee untersucht. Im längsten Fall etwa 10.000 Stunden und da zeigte sich der Anstieg den Sie da gesehen haben, der freien Radikalen und dann später aber wieder ein Absinken bei etwa 5.000 bis 10.000 Stunden.

M. QUIJANO : Quisiera decirle también al Señor Vitzthum, que si se han hecho algunas mediciones sobre extractos deshidratados de café, que van a estar en un próximo trabajo, que se presentará aquí.

CH. PLATEL : Y a-t-il un rapport entre la concentration des radicaux libres et le monoxyde de carbone résiduel dans les grains torréfiés en fonction du temps de vieillissement ?

J. RODRIGUEZ : No, no hay, nosotros no nos preocupamos en realidad por eso.

ESTUDIO DE LA SEÑAL ANCHA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RESONANCIA DE PROTONES) EN MUESTRAS DE CAFE COLOMBIANO PREPARADO EN DIFERENTES CONDICIONES

- (*) J. Díaz S.
- (*) G. Gómez S.
- (*) G. Felsner
- (*) G. Fritsch



Juan Díaz S.

INTRODUCCION

Se sabe que el agua contenida en los productos alimenticios juega un papel muy importante en la conservación. Un contenido de agua pequeño favorece las reacciones de oxidación, lo cual se debe probablemente a que el oxígeno se localiza en los sitios no ocupados por agua. Por esto, para disminuir los efectos dañinos del oxígeno, basta la presencia de un contenido mínimo de agua en el producto.

Por el contrario, también se sabe que si el contenido de agua es excesivo, se favorecen los efectos enzimáticos los cuales descomponen los productos, LABUZA TANNENBAUM, KAREL (1), ACKER (2) y otros.

En un producto seco, en el cual aumenta el contenido de agua, se ocupan primero aquellos sitios cuya energía de absorción es más grande y luego sucesivamente aquellos otros de menor energía. En consecuencia, el aumento del contenido de agua debe producir un incremento de la movilidad del agua añadida. Esto se comprueba si se observa que el número de reacciones en las

(*) Departamento de Física, Universidad Nacional,
Bogotá, Colombia

cuales toma parte el agua, aumenta. Por ejemplo, la recombinación de radicales libres es más grande si el contenido de agua es mayor, HERNANDEZ, RODRIGUEZ ALBIS, FRITSCH (3), FRITSCH, REYMOND (4).

La Resonancia Magnética Nuclear es el único método directo que permite detectar la movilidad del agua, sin alterar el producto. En este trabajo tratamos de precisar hasta que punto es posible saber sobre la movilidad del agua en el café, en dependencia de los diferentes parámetros del tostado y establecer los límites de ese método.

METODO

Para estudiar el estado del agua en el café, se utiliza en este trabajo la medición de la Resonancia Magnética Nuclear de Protones (N.M.R.) de líneas anchas. La ventaja de este método es obvia porque admite examinar las muestras sin producir alguna alteración del producto.

Explicamos brevemente cómo es posible, con ayuda de este método, obtener información sobre el estado del agua contenida en un producto sólido. La Figura 1 muestra el principio del método y del funcionamiento del espectrómetro de N.M.R.

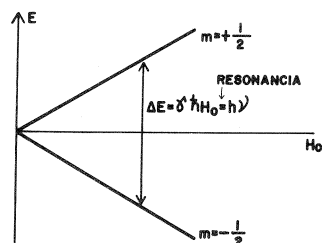
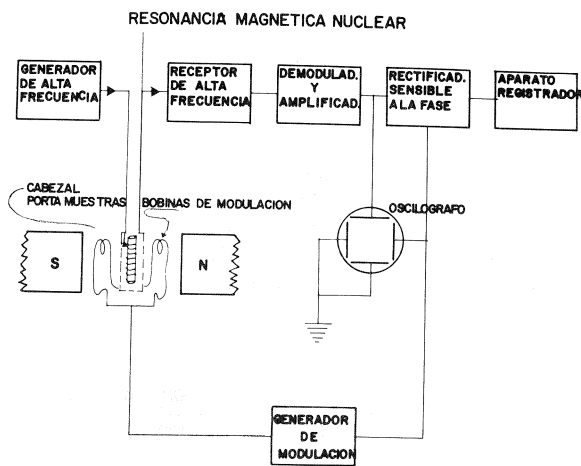


Fig. 1 Resonancia Magnética Nuclear : Principio del funcionamiento del espectrómetro y niveles de energía para un núcleo con Spin 1/2.

La muestra a examinar se coloca en un campo magnético fuerte H_0 , en presencia del cual los momentos magnéticos de los protones con Spin 1/2 asumen dos orientaciones antiparalelas, (Fig.1). Entre estas orientaciones existe una diferencia de energía discreta E , la cual depende del tamaño del momento magnético y de la intensidad del campo H_0 y corresponde a una frecuencia ν , según la teoría de Bohr :

$$\Delta E = h \nu = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0$$

(γ = razón giromagnética)
(h = constante de Planck)

El experimento consiste en estimular transiciones de resonancia magnética entre los dos niveles energéticos, separados por la diferencia de energía ΔE , utilizando un emisor apropiado de alta frecuencia y registrar la energía absorbida, que es proporcional al número de protones que toman parte en la resonancia. La señal de R.M.N. se capta en un receptor de alta frecuencia, se amplifica, rectifica y por se registra.

Con este método se obtienen informaciones sobre la estructura de la muestra examinada, porque la Resonancia no depende solamente del campo magnético exterior H_0 , sino también de los campos magnéticos interiores locales H_{loc} en los alrededores del protón. El tamaño de H_{loc}

varía considerablemente según el lugar donde está situado el protón. Por esta razón la Resonancia de Protones de cada uno de los núcleos, se presenta para diferentes campos magnéticos exteriores.

Al examinar una muestra sólida como el café, esfe hecho se manifiesta en un ensanchamiento de la línea de resonancia. Puesto que la eficacia de los campos magnéticos H_{loc} disminuye rápidamente con la distancia, los espectros de Resonancia Magnética dan información solamente sobre las más próximas vecindades. Las moléculas de agua no ligadas a otras moléculas ("libres") poseen movimientos de translación y rotación al azar (tumbling) que en promedio con el tiempo anulan los campos locales. Por eso los protones de estas moléculas producen una línea de resonancia angosta.

La medida de Resonancia de Protones implica una desventaja porque en la Resonancia toman parte los momentos magnéticos, no sólo de los protones del agua, sino también los de los demás protones presentes en otras moléculas.

El espectro de N.M.R. del café está compuesto fundamentalmente de una señal ancha (10 Gauss) y de una señal angosta ($< 80m$ Gauss). Según lo dicho antes, la parte ancha del espectro se puede atribuir a protones de moléculas fijas o con poco movimiento, y la parte angosta del mismo sería originada por el agua libre y otras moléculas pequeñas que poseen mucha movilidad.

R RESULTADOS Y DISCUSION

En este trabajo se estudian muestras de café colombiano cuyo origen y preparación en horno especial se describen en el trabajo de HERNANDEZ, RODRIGEZ, ALBISFRITSCH (3).

Para realizar las medidas de N.M.R., se molieron los granos, se tamizaron (tamaño de las partículas entre 0,5 y 1,0mm) y se llenaron tubos de reacción, del tamaño apropiado para colocar en el cabezal de Resonancia.

a. Efecto del tiempo de tostado a temperatura constante. La señal angosta.

Se tostaron granos y polvo verde de café, a una temperatura de 240°C (temperatura del horno) y cada dos minutos se extrajo una muestra para tomarsu espectro de N.M.R. La Figura 2 muestra el comportamiento de la amplitud relativa de las señales ancha y angosta durante el tostado para ambos casos.

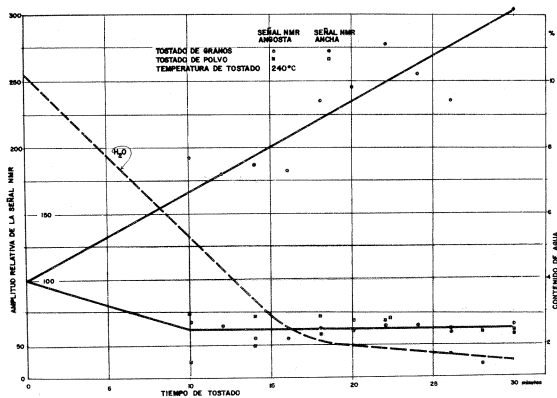


Fig. 2 Amplitud relativa de las señales ancha y angosta en muestras de café tostadas en grano y en polvo de café verde, en función del tiempo de tostado (temperatura de tostado 240°C). La curva a trazos muestra el cambio en el contenido de agua durante el tostado.

Hay una diferencia fundamental del comportamiento con el aumento del tiempo de tostado entre las muestras de café tostadas en grano y en polvo :

En el caso de los granos, la amplitud de la señal angosta aumenta con el tiempo de tostado, pero en el caso del polvo, la amplitud disminuye. Este resultado puede explicarse de la siguiente manera :

Puesto que el contenido de agua disminuye con el aumento del tiempo de tostado, Figura 2, la señal angosta (en el caso de los granos) se debe en gran parte, a la presencia de otras moléculas móviles distintas al agua. Este hecho sugiere, que durante el tostado debería existir un proceso de cracking en las moléculas grandes, que son relativamente inmóviles, formándose moléculas más pequeñas que poseen mayor movilidad. Sin embargo, esto parece no ocurrir al tostar el polvo verde.

Aquí cabe observar que el olor de los granos tostados de café, es característico. Por el contrario en el polvo verde tostado falta ese olor característico. Esto nos permite hacer la siguiente suposición: el aumento de la señal angosta (caso de los granos) se debe a la producción de moléculas volátiles que serían las responsables, al menos en parte, del olor del café.

La señal ancha

La amplitud de la señal ancha en ambos casos disminuye lentamente con el tiempo de tostado, lo que parece razonable al comparar con la curva de disminución del contenido de agua. Este resultado manifiesta que el agua contenida en el café toma parte en la señal ancha.

En razón de que hemos considerado sólo la amplitud de la señal ancha en lugar de la doble integral, los valores en la Figura 2 tienen carácter aproximativo.

b. Efecto de la temperatura del tostado

Se tostaron granos de café a temperaturas entre 220°C y los 260°C, con un tiempo de tostado de 12 y 15 minutos.

La Figura 3, muestra el comportamiento de la amplitud de las señales ancha y angosta para granos. Se observa que la amplitud de las señales ancha y angosta no presenta diferencia apreciable entre tiempos de tostado de 12 y 15 minutos, respectivamente.

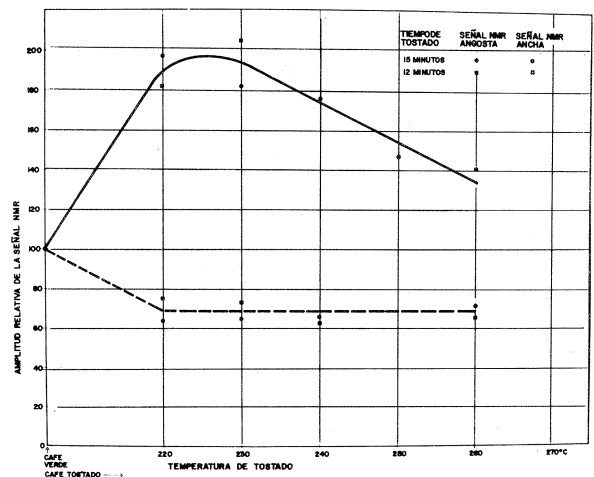


Fig. 3 Amplitud relativa de las señales ancha y angosta de muestras de café tostadas en grano, en función de la temperatura de tostado. (Tiempo de tostado 12 y 15 minutos).

La señal angosta

La señal angosta presenta un máximo de la amplitud a una temperatura entre 220 y 230°C, amplitud que es aproximadamente el doble de la del café verde. El aumento de la amplitud de la señal angosta hasta unos 220°C se debe probablemente a la formación de moléculas más pequeñas, con efecto sobre la señal como se explicó en a. La disminución de la amplitud de la señal a partir de esas moléculas pequeñas más volátiles.

La señal ancha

A su vez, la amplitud de la señal ancha disminuye hasta los 220°C con respecto a la amplitud de la señal del café verde, pero a partir de esa temperatura permanece constante. La disminución de la amplitud de la señal, se puede atribuir en parte a la evaporación de agua durante el tostado.

La evaporación detectable más grande ocurre hasta los 220°C. A partir de esa temperatura continúa la evaporación a una rata menor de la que es posible apreciar en la disminución de la amplitud de la señal.

c. Efecto de la atmósfera y del molido

Se prepararon muestras tostando café durante 15 minutos a 240°C en atmósferas de O₂, N₂ y N₂ con pretratamiento previo.

La amplitud de las señales angosta y anchas presentan un cambio significativo de una muestra a otra. Las señales de N.M.R. de café molido de partículas con tamaño entre 0,5 y 1,0 mm y menores que 0,5 mm respectivamente, tampoco mostraron diferencias significativas.

d. Humedificación - secado

Para aumentar el contenido de agua en el café molido (tostado a 240°C y 15 minutos) se colocaron muestras en atmósfera húmeda producida por una solución acuosa, saturada de nitrato de potasio. El contenido de agua aumentó con el tiempo de permanencia en esta atmósfera y se determinó por el cambio de peso en las muestras.

La Figura 4 muestra los espectros de N.M.R. que corresponden a contenido de agua de 17,5%, 9,4%, 6,3% y 2,3% respectivamente. La amplitud de la señal ancha aumenta con el contenido de agua; más precisamente, se trata del aumento de la parte interior de la señal ancha, la que llamamos "señal de anchura media". Resultados semejantes con mediciones de N.M.R. de línea ancha fueron obtenidos en Café, Caseína, y Celulosa por, ANDERSSON, BOULDOIRES, FRITSCH, GEUX (5)

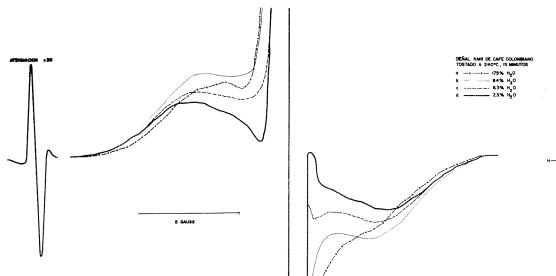


Fig. 4 Espectro de N.M.R. de línea ancha de muestras de café con diferente contenido de agua : 17,5% (a), 9,4% (b), 6,3% (c) y 2,3% (d).

Los espectros no están corregidos. Se observa que la curva correspondiente a un contenido de agua de 17,5% debería transcurrir por encima de las otras. Esta anomalía es de puro carácter experimental y se debe al alto contenido de agua que ocasiona una fuerte absorción de la onda electromagnética en el exterior de la muestra debido a ello los protones del interior experimentan una onda electromagnética debilitada.

Para disminuir el contenido de agua en el café molido (tostado a 240°C y 15 minutos) se colocaron muestras en el horno a 110°C. El contenido de agua disminuyó con el tiempo de permanencia en el horno y se deter-

minó por el cambio de peso en las muestras. La Figura 5 muestra los espectros de N.M.R. que corresponden a contenidos de agua de 2,3%, 1,8% y 0%, respectivamente. La amplitud de la señal ancha disminuye con la disminución del contenido de agua : primero baja solamente la amplitud de la señal de anchura media y luego esto ocurre para toda la señal ancha.

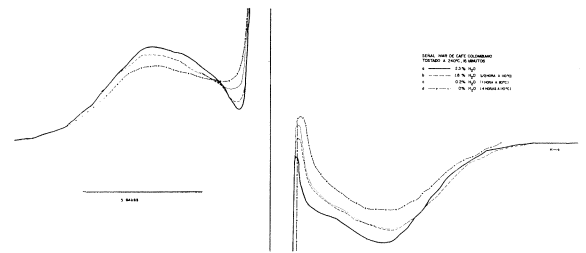


Fig. 5 Espectro de N.M.R. de línea ancha de muestras de café con diferente contenido de agua : 2,3% (a), 1,8% (b), 0,2% (c), 0% (d).

Los porcentajes de agua de todas las muestras tratadas están referidos a la muestra de café no tratada (2,3%), cuyo contenido de agua se determinó por pérdida de peso en el horno a 104°C durante 4 horas. Con este método no se puede determinar el valor absoluto del contenido de agua, porque a 104°C no es posible hacer evaporar toda el agua ligada.

Adoptando las conclusiones de, HERNANDEZ, RODRIGUEZ, ALBIS, FRITSCH (3), respecto al agua libre y el agua ligada en el café, podemos interpretar estos resultados pasando del café seco (0%) hasta el café húmedo (17,5%), afirmando que el agua en el café se encuentra en diferentes estados, según la cantidad de agua absorbida. Diferenciamos entre cuatro clases de estados :

1. Agua muy ligada. Para porcentajes de agua menores del 1,0%, la resonancia N.M.R. de los protones se manifiesta a lo largo de toda la señal ancha.
2. Agua menos ligada. Para porcentajes de agua entre 1% y 5%, la resonancia N.M.R. de los Protones se manifiesta en el aumento de la señal de anchura media.
3. Agua poco móvil. Para porcentajes de agua entre 5% y 10%, sigue aumentando la señal de anchura media y comienza un ensanchamiento de línea angosta central del espectro. En este rango se observa ya recombinación de radicales libres en el café, según referencia (3).
4. Agua móvil. Para porcentajes de agua de más del 10%, aumentan la señal de anchura media y la línea angosta central y la recombinación de los radicales libres se acentúa.

Los resultados de N.M.R. mencionados anteriormente, indican que la señal ancha es una superposición de señales con anchuras diferentes que tienen su origen en la resonancia de protones, en moléculas con diferente movilidad. Por ello hemos ensayado descomponer la señal FORTRAN para computadora IBM 360, Modelo 44. Los ensayos llevados hasta el momento con este programa, no han permitido todavía obtener resultados con un buen ajuste de las curvas teóricas a las experimentales, que permitan una interpretación física razonable.

CONCLUSIONES

Los espectros de N.M.R. de línea ancha y angosta del café, permiten obtener algunas informaciones útiles sobre el estado del agua en dicho producto.

Las señales angostas medidas en este experimento, se deben no sólo a la presencia de moléculas de agua móviles ("libres") en el café, sino también a otras moléculas móviles y volátiles que se forman a partir de moléculas en el proceso del tostado. Buena parte de estas moléculas volátiles probablemente hacen parte del olor característico del café tostado.

Puesto que el agua toma parte en la señal ancha, el análisis de la variación de la forma de la señal ancha, permite relacionar el contenido de agua con el estado del agua en el café.

REFERENCIAS

1. LABUZA T.P. TANNENBAUM S.R. y KAREL M., Water Content and Stability of Low-Moisture and Intermediate - Moisture Foods. Food Technology, (1970), 24, 543-550.
2. ACKER L., Enzyme activity at low water content. Vol. III of "Recent Advances in Food Science", Butterworth's London (1963).
3. HERNANDEZ P., RODRIGUEZ L.C. ALBIS G., FRITSCH G., Influencia del modo de preparación de muestras de café tostado colombiano, sobre la concentración de radicales libres, determinado por el método de E.S.R. 6o. Coloquio Internacional sobre la Química de los Cafés, Bogotá (1973).
4. FRITSCH G., REYMOND D., Effects of X-rays on Pectin Studied by Electron Spin Resonance. Int. J. Appl. Rad. Isot. (1970), 21, 329-334.
5. ANDERSSON L., BOULDOIRES J.P. FRITSCH G., GEUX M., Mediciones no publicadas, Lab. Varian, Zug, Suiza (1971).

DIAZ J., GOMEZ G., FELSNER G., FRITSCH G., Etude du signal large de Résonance Magnétique Nucléaire (Résonance de Protons) dans des échantillons de café colombien préparés dans des conditions différentes. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Le contenu en eau du café ainsi que des produits alim

entaires est important pour leur conservation. Il y a un pourcentage optimal pour chaque produit. En relation avec la concentration et la mobilité, les molécules d'eau peuvent protéger contre l'effet de l'oxygène, participer en réactions avec des radicaux libres dans le café torréfié, favoriser des réactions d'enzymes, etc. Au moyen du spectre de Résonance Magnétique (R.M.N.) de protons on peut obtenir quelques informations sur la mobilité et l'état de l'eau dans le café en relation avec les conditions de torréfaction et le contenu en eau.

Le spectre R.M.N. du café consiste surtout de trois parties : une ligne centrale étroite (< 80 Gauss), un signal large (10 Gauss) et un signal de largeur moyenne superposé au signal large.

En résumant les résultats des spectres de R.M.N. obtenus dans les échantillons de café préparés sous des conditions expérimentales différentes, on peut classer les différents états de l'eau dans le café de la manière suivante :

Eau fortement liée, pour des pourcentages en eau moins de 1%.

Eau moins liée, pour des pourcentages en eau entre 1% et 5%.

Eau peu mobile, pour des pourcentages en eau entre 5% et 10%.

Eau mobile, pour des pourcentages en eau supérieurs à 10%.

DIAZ J., GOMEZ G., FELSNER G., FRITSCH G. Estudio de la señal ancha de resonancia magnética nuclear (Resonancia de protones) en muestras de café colombiano preparado en diferentes condiciones. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

El contenido de agua en el café así como en productos alimenticios, es importante para su conservación. Para cada producto existe un porcentaje óptimo. Dependiendo de la concentración y la movilidad, las moléculas de agua pueden ejercer una acción protectora contra el efecto del oxígeno, participar en reacciones con radicales libres en el café tostado, favorecer reacciones enzimáticas, etc. Por medio del espectro de Resonancia Magnética Nuclear (N.M.R.) de protones, se puede obtener algunas informaciones sobre la movilidad y el estado del agua en el café, en dependencia de las condiciones de tostado y del contenido de agua. El espectro N.M.R. del café consta esencialmente de tres partes : una línea central angosta (< 80 Gauss) una señal ancha (10 Gauss) y una señal de anchura media superpuesta a la señal ancha.

Resumiendo los resultados de los espectros de N.M.R. obtenidos en muestras de café, preparadas en diferentes condiciones experimentales, podemos hacer la siguiente clasificación de los diferentes estados del agua en el café :

Agua muy ligada, para porcentajes de agua menores del 1%.

Agua menos ligada, para porcentajes de agua entre 1% y 5%.

Agua poco móvil, para porcentajes de agua entre 5% y 10%.

Agua móvil, para porcentajes de agua mayores del 10%

DIAZ J., GOMEZ G., FELSNER G., FRITSCH G. Study of the broad Signal of nuclear magnetic resonance (proton resonance) in colombian coffee samples prepared under different conditions. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

The water content of coffee and of food products is important for their conservation. There is an optimum percentage for every product. Depending on the concentration and the mobility, the water molecules can act as a protection against the effect of oxygen, can react with free radicals in the roasted coffee, stimulate enzyme reactions, etc. By the spectrum of N.M.R. of protons, we can obtain some information about the mobility and the state of the water in the coffee as depending on the roasting conditions and the water content.

The N.M.R. spectrum consists essentially of three parts: one central narrow line (< 80 Gauss), one broad signal (10 Gauss) and a medium one superposed on the broad signal.

Resuming the results of the N.M.R. spectra of coffee samples, prepared under different experimental conditions we can classify the states of the water in the coffee in the following way :

Strongly bound water, up to 1% water content.

Weakly bound water, between 1% and 5%.

Water with low mobility, between 5% and 10%.

Mobile water, at water content of more than 10%.

DIAZ J., GOMEZ G., FELSNER G., FRITSCH G. Untersuchung des breiten Signals der Kernresonanz (Protonenresonanz) von, unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Proben kolumbianischen Kaffees. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Der Wassergehalt von Kaffee und Nahrungsmitteln ist für die Konservierung von Bedeutung. Für jedes Produkt gibt es einen optimalen Wassergehalt. In Abhängigkeit

von der Konzentration und der Beweglichkeit, stellen die Wassermoleküle einen Schutz gegen die Wirkung des Sauerstoffs dar, reagieren mit freien Radikalen im gerösteten Kaffee, stimulieren Enzymreaktionen, u.s.w. Aus dem Kernresonanzspektrum der Protonen lassen sich Informationen über die Beweglichkeit und den Zustand des Wassers gewinnen, in Abhängigkeit von den Röstbedingungen und dem Wassergehalt. Das Kernresonanzspektrum des Kaffees besteht im wesentlichen aus drei Teilen : eine zentrale schmale Linie (< 80 Gauss), ein breites Signal (10 Gauss) und ein weniger breites Signal, dem Breiten überlagert. Die Kernresonanzspektren, auf verschiedene Weise hergestellter Kaffeeproben lassen den Zustand des Wassers folgendermassen beschreiben

Stark gebundenes Wasser, bis zu 1% Gehalt.

weniger stark gebundenes Wasser, zwischen 1% bis 5%

weniger bewegliches Wasser, zwischen 5% bis 10%.

bewegliches Wasser bei über 10% Gehalt.

DISCUSION

P. NAVELLIER : La teneur en eau du café torréfié présente un grand intérêt, mais il serait peu utile d'étudier cette teneur jusqu'à 10%, qui dépasse la teneur de 5% généralement admise. Le café vert, en revanche, présenterait un grand intérêt, notamment le développement des altérations au dessous de 10%, et la difficulté de doser l'eau dans la zone finale de 0% à 1%.

R. RADTKE : In Bezug auf die Abhängigkeit der Radikalkonzentration und der NMR Signale vom Wassergehalt gerösteten Kaffees würde interessieren auf welche Weise die hohen Wassergehalte von 5% und mehr erhalten wurden, da der Kaffee nach dem Rösten nur 1-2% Wasser enthält. In übrigen ist der Wassergehalt in Deutschland gesetzlich auf 5% begrenzt.

L. HERNANDEZ : Nosotros hemos determinado el contenido del agua por el método internacional y se trataba de examinar el café con diferentes contenidos de agua. Aquí hemos mostrado un café que tiene 0% de agua, sino que por el método que nosotros utilizamos el agua que está muy ligada, no es posible sacarla a 104°C de temperatura durante 4 horas de secado. Nosotros hemos utilizado ese método, secar en el horno a 104°C durante 4 horas y de esta manera hemos obtenido el secado. El contenido de agua por encima de 5% lo hemos conseguido humedificando el café en una atmósfera saturada con nitrato de potasio.

CHEMICAL AND SENSORY EVALUATION OF THE MAIN BRAZILIAN INSTANT COFFEE

- (*) E. Angelucci
- (*) Y. Yokomizo
- (*) R.M. de Moraes
- (*) R.B. de Campos
- (*) E.E. Miya
- (*) I.B. Figueiredo



E. Angelucci

INTRODUCTION

Brazilian instant coffee industries, in the States of Sao Paulo, Paraná, Rio de Janeiro, Minas Gerais and Espirito Santo, are currently producing 60.000 tons per year of instant coffee by the usual processes of spray drying and freeze drying (1), varying the composition according to the various standards for exportation to different countries and, on a smaller scale for internal consumption.

In this paper, the chemical composition was determined and a sensory evaluation was performed on several samples of Brazilian instant coffee, in order to characterize them, due to the lack of any characterization.

(*) Instituto de Tecnología Alimentos, Campinas,
Sao Paulo, Brazil

MATERIALS AND METHODS

Sixteen samples of instant coffee, coded from 1 to 16 were collected from the following industries: Cacique Dominium, Nestlé, Frusol, Cocam, Vigor, Brasília, Mogi and Dinamo.

All samples were obtained from Arabica coffee, with the exception of code 6 which was Robusta coffee (koulloux).

Codes 7, 8, 11 and 12 were obtained by freeze drying, and the remaining ones by spray drying. Codes 3, 8 and 10 are samples for internal consumption with a roasting loss of around 19%, the remaining samples being for exportation, with a roasting loss about 17%.

The contents of moisture, total acidity, chlorogenic acid, total nitrogen, tannin, ash, acid insoluble ash, ash alkalinity, calcium, magnesium and phosphate were determined by methods described by A.O.A.C. (2).

Potassium, sodium, and iron were determined in the atomic absorption spectrometer, Perkin-Elmer Model 303 (3).

Sugar was determined by Münson and Walker Method (4) after the samples had been treated by the Schoorl Method (5).

Pentosans were determined by the method of Peter, Thaler and Taeufel (5).

Caffeine was determined by the spectrophotometric method (5). Ether extract was determined with a Soxhlet extractor using petroleum ether (30 - 65°C (5)).

Color was measured in a Reflectance spectrophotometer AGTRON.

For the sensory evaluation we used the ranking order scale method in order to determine beverage acidity and preference, GARRUTI et al. (6) and the triangular method,

in order to evaluate the difference with preference AMERINE et al. (7) and ELLIS (8).

Statistical design, COCHRAN et al. (9), was based on three studies. The first being one of the incomplete block design type III, with the following parameters :

$$t = 6, K = 3, r = 5, b = 10, \lambda = 2 \text{ and } E = 0.80$$

The second one being of the incomplete block design type V, with the parameters :

$$t = 5, K = 2, r = 6, b = 10, \lambda = 3 \text{ and } E = 0.83$$

The third design was the latin square design 5 x 5 .

RESULTS AND DISCUSSION

The chemical composition of the 16 samples analysed can be found in Table 1.

TABLE 1 - CHEMICAL COMPOSITION

SAMPLE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Moisture %	3.02	3.38	3.49	3.38	2.09	3.94	2.90	2.54	2.81	2.30	2.81	3.53	3.09	2.84	2.99	3.34
pH	5.10	4.90	5.45	5.10	4.90	5.10	5.25	5.30	5.10	5.25	5.35	5.55	4.75	4.90	4.90	4.90
Total Acidity																
ml NaOH n/100g	64.5	76.9	50.3	70.2	79.2	58.4	61.4	59.5	68.2	52.7	49.4	47.1	79.0	65.8	80.2	87.4
caffeine %	2.45	3.86	3.21	2.35	2.50	4.64	3.79	3.79	1.63	2.51	2.14	2.84	2.49	2.48	2.11	2.12
Chlorogenic acid %	6.80	6.85	5.50	7.91	7.15	8.02	7.05	8.55	8.11	5.33	8.52	4.99	7.99	7.33	7.70	6.20
Tannin %	11.37	11.75	10.91	11.89	12.00	12.49	10.89	11.49	11.64	9.94	10.95	9.72	11.43	11.21	10.57	10.01
Reducing sugars %	11.36	10.27	9.12	13.67	12.76	10.90	6.25	8.92	9.28	5.24	10.84	5.98	10.64	9.35	10.21	10.04
non reducing sugars %	2.76	3.84	1.87	2.24	1.91	2.54	4.12	2.05	2.36	6.74	4.77	4.20	3.64	9.60	1.94	1.42
Total sugars %	14.12	14.11	10.99	15.91	14.67	13.44	10.37	10.97	11.64	11.98	15.61	10.18	14.28	18.97	12.15	11.46
Pentosans %	3.52	3.73	2.11	2.16	2.86	2.78	2.94	4.02	3.49	1.98	4.15	2.83	3.11	3.43	4.25	3.35
Ether extract %	0.11	0.12	0.17	0.11	0.08	0.17	0.22	0.19	0.21	0.25	0.19	0.63	0.28	0.20	0.39	0.29
Total nitrogen %	3.61	3.45	3.49	3.36	3.35	3.44	3.82	3.13	3.49	3.44	3.37	3.46	3.18	3.14	3.31	3.28
Crude protein %	22.6	21.6	21.8	21.0	20.9	21.5	23.9	19.6	21.8	21.5	21.1	21.6	19.9	19.6	20.7	20.5
Ash %	10.63	9.42	11.9	10.26	10.21	9.48	12.88	12.90	10.28	9.65	11.08	13.37	10.30	9.50	10.34	12.48
Acid insoluble ash %	0.11	0.13	0.11	0.17	0.20	0.32	0.43	0.26	0.18	0.15	0.35	0.11	0.26	0.12	0.24	0.34
Acid soluble ash %	10.52	9.29	11.80	10.09	10.01	9.16	12.45	12.64	10.10	9.50	10.73	13.26	10.04	9.38	10.10	12.14
Ash alkalinity																
mg K ₂ CO ₃ /100g	637	697	1187	731	872	617	992	994	890	818	1014	1149	831	745	928	740
Potassium %	4.21	4.09	5.50	4.05	4.18	3.65	5.91	5.55	4.25	4.11	4.80	5.80	3.91	3.62	4.33	4.40
Calcium mg/100g	244	301	243	248	250	188	211	176	181	203	292	245	162	177	272	249
Magnesium mg/100g	447	431	473	433	470	353	547	537	491	402	486	478	367	262	430	462
Phosphate mg PO ₄ ⁻³ /100g	917	1126	1074	1005	963	1028	1023	1131	982	881	1005	711	834	705	1004	1735
Iron mg/100g	7.8	15.3	6.7	10.8	9.9	6.3	5.8	6.3	3.2	1.5	9.0	3.6	11.3	3.7	13.1	13.5
Sodium mg/100g	289.8	64.8	12.2	759.5	488.5	360.1	5.8	10.1	29.6	51.0	2.4	15.6	22.9	304.0	18.5	6.4

With respect to the pH determinations, samples 12 and 13 were shown to have slightly different values from the remaining samples. The same tendency was shown by the acidity determinations.

The caffeine contents of the samples varied by a factor of 1.70%, this difference evidently being related to consumer demand. Samples 9 and 6, the later one produced from Robusta coffee (Kouilloux), deserves special attention. In general, the percentages of tannin did not vary greatly, being higher in the sample destined for the foreign market, and lower in the samples for internal consumption. The quantities of sugar analysed varied constantly, probably due to differing processing conditions.

The values for crude protein were calculated from % total nitrogen multiplied by a factor of 6,25 and serve only as comparative data. The quantities of ash varied between 9,42 and 13,37%.

The values for phosphate were relatively constant, with the exception of sample 16, the observed increase in this case probably causing an increase in acidity. In general, the sodium contents of the samples were normal, although some samples showed very high values which must be closely correlated with the pH values.

Table II shows the results obtained by calculators.

TABLE II - EXTRACTION YIELD AND ASH/POTASSIUM RATIO

SAMPLE	Extraction Yield %		Ratio ash/ potassium	Potassium in ash %
	by ash	by potassium		
1	38.1	44.9	2.5	39.6
2	43.1	46.2	2.3	43.4
3	33.9	34.4	2.2	46.2
4	39.1	46.7	2.5	39.5
5	39.7	45.2	2.4	40.9
6	42.8	51.8	2.6	38.5
7	31.3	32.0	2.2	45.9
8	31.3	34.1	2.3	43.0
9	39.4	44.5	2.4	41.3
10	42.0	46.0	2.4	42.6
11	36.5	39.4	2.3	43.3
12	30.1	32.6	2.3	43.4
13	30.3	48.3	2.6	38.0
14	42.7	52.2	2.6	38.1
15	39.2	43.7	2.4	41.9
16	32.3	43.0	2.8	35.3

The yield of extraction was calculated according to WURZIGER (10), using the following formulas :

$$\frac{3,97 \times 100}{\text{g ash (dry weight)} - 0,2\text{g}} \quad \frac{1,89 \times 100}{\text{g K (dry weight)}}$$

The values obtained were consistently higher when calculated on the basis of potassium and varied greatly from sample to sample.

The quantities of ash compared with all the respective quantities of potassium (ash/K), the values so obtained all being very similar, giving values of about 2,4. However, sample 16 showed a slightly higher ratio, due to the increased percentage of ash caused by an increase in phosphate.

In table III, sample 7,8,11 and 12 which were freeze dried instant coffee, showed higher values of color reflectance, while the remaining samples, which were spray dried, showed lower values thus permitting a distinction between freeze dried and spray dried instant coffee, on the basis of a color reflectance.

TABLE III - COLOR OF THE INSTANT COFFEE SAMPLES RELATIVE REFLECTANCE

SAMPLE	Filter		
	Red	Green	Blue
1	29.5	31.5	23.5
2	32.0	31.0	22.0
3	22.0	27.0	19.0
4	24.0	28.0	22.0
5	24.0	28.0	21.0
6	18.0	32.0	27.5
7	56.0	54.0	39.5
8	70.0	57.0	40.0
9	44.0	34.0	22.0
10	15.0	21.5	17.0
11	98.0	67.0	44.0
12	80.0	60.5	38.0
13	30.0	24.0	20.0
14	27.0	26.5	20.5
15	22.0	28.0	22.0
16	22.0	25.5	22.0

SENSORY EVALUATION

AROMA

AROMA (TableIV)

In the first study involving the first six samples, the sixth sample differed from the others to a significance level of 5%, having an average aroma classified as bad whereas the remaining five samples had an average aroma classified as normal. With respect to samples 7 to 11, examined in the second study, the tenth sample varied from the remaining four by a significance level of 5%, having average bad aroma.

In the third study, involving samples 12 to 16, it can be concluded that to a significance level of 5% the sixteenth sample varied from the twelfth sample, having a higher average. However, all these samples were classified as normal on the pre-established scale.

BEVERAGE

BEVERAGE (TableIV)

In the first study the fifth and sixth sample varied from samples 1,4,3, and 2 by a significance level of 5% of probability. Samples 1,4 and 3 were classified as softish on an average basis, whereas samples 2,4 and 6 were classified as hard.

In the second study, the tenth sample differed from samples 8 and 9 by a significance level of 5% of probability. Taking the average results, samples 8 and 9 were classified as softish whereas samples 7,10 and 11 were classified as hard on the pre-established scale.

In third study, there was no significant difference between the samples. Samples 12 and 14 were classified as hard drinks, whereas samples 13,15 and 16 were classified as softish drinks.

ACIDITY

ACIDITY (TableIV)

In the first study, the sixth sample varied from the remaining samples by a significance level of 5% of probability, being strongly acid, whereas the remaining samples were of normal acidity.

In the second study, the eighth sample differed from the tenth sample by a significance level of 5% of probability being classified as normally acidic, together with samples 9 and 7. Samples 10 and 11 were classified as strongly acidic on the scale.

In the third study, there was no significant difference among the samples. All samples were classified as having normal acidity.

TABLE IV - AVERAGE RESULTS OF THE SENSORY EVALUATION BY THE RANKING SCALE METHOD (GRADES 1 TO 5)

SAMPLES	AROMA	BEVERAGE	ACIDITY
1	3.25	3.81	3.09
2	2.94	3.48	2.77
3	2.97	3.68	3.02
4	3.18	3.77	3.18
5	2.88	3.32	2.70
6	1.86	2.79	1.93
7	2.89	3.49	2.62
8	3.09	3.79	2.99
9	2.99	3.55	2.73
10	2.35	2.99	2.36
11	2.91	3.45	2.44
12	3.00	3.36	2.84
13	3.26	3.58	3.14
14	3.28	3.46	3.08
15	3.28	3.58	3.10
16	3.48	3.76	3.16

PREFERENCE

With respect to preference, the decreasing order of preference of all samples of instant coffee, is shown in the following table :

Sample	1st Study	Sample	2nd Study	Sample	3rd Study
4	61	9	46	13	31
3	44	8	43	16	22
1	43	7	37	14	19
2	27	11	31	15	19
5	22	10	9	12	14
6	6	3			

RESULTS OF THE TRIANGULAR TEST

Evaluation of difference with preference

Comparing three samples of freeze dried instant coffee (Table V), there was a highly significant difference between them, to a significance level of 1% of probability. With respect to preference the eleventh sample was the most preferred at a significant level of 1% of probability.

TABLE V - COMPARISON OF THREE SAMPLES OF FREEZE - DRIED COFFEE

Comparisons	Total tastings	Correct answers	Comparative	Preference
			7 8	11
7 x 8	24	14**	6 8	
7 x 11	21	14**	2	12***
8 x 11	24	14**	2	12***
Preference			28,6% 35,7%	85,7%

Comparing samples 1,3,4 and 9, obtained by spray drying (Table VI) sample ninth differed significantly from the others, being the least preferred. Sample third differed from the fourth at a significance level of 1% and was preferred at a significance level of 5%.

TABLE VI - COMPARISON OF FOUR SAMPLES OF SPRAY-DRIED SOLUBLE COFFEE

Comparisons	Total tastings	Correct answers	Comparative	Preference
			1 3	4 9
1 x 3	12	7n.s.	6* 1	
1 x 4	18	7n.s.	4	3
1 x 9	18	13***	7*	6
3 x 4	12	9**	6*	3
3 x 9	18	10*	6	4
4 x 9	18	13***		9** 4
Preference number			17/27 13/26	15/29 14/36
Preference			62,9% 50,0%	51,7% 38,9%

Comparing five samples of instant coffee (Table VII), the twelfth being freeze dried, this one, differed from the remaining ones with significance and was the least preferred. Samples fourteenth and fifteenth by significance levels of 5% and 12% respectively.

TABLE VII - COMPARISON OF SAMPLES OF FREEZE DRIED COFFEE WITH SPRAY DRIED COFFEE

Comparison	Total tastings	Correct answers	Comparative	Preference
			12 13 14	15 16
12 x 13	18	14*	3n.s. 8*	
12 x 14	18	17***	7*	10***
12 x 15	18	16***	6n.s.	10***
12 x 16	16	10*	5n.s.	5n.s.
13 x 14	18	10*	5n.s. 5n.s.	
13 x 15	16	7n.s.	5n.s.	2n.s.
13 x 16	18	7n.s.	2n.s.	5n.s.
14 x 15	18	12**	5n.s.	7
14 x 16	14	8n.s.	4n.s.	4n.s.
15 x 16	16	4n.s.		0 4n.s.
Preference number			21/54 20/35 24/47 19/39	18/29
Preference			38,9% 57,1% 51,1% 48,7%	62,1%

n.s. = not significant
* = significant at 5% level

** = significant at 1% level
*** = significant at 0,1% level

CONCLUSIONS

As general conclusions we can say that :

- Some samples showed abnormal figures for caffeine, sugar, phosphate and sodium.
- The best sensory results were, in general, obtained from those samples which showed some "abnormal chemical".
- A good instant coffee characterization must be

based on both chemical and sensory evaluation.

- d. Finally, the purpose of this paper was to offer a small contribution to those Brazilian instant coffee industries which wish to improve their quality.

REFERENCES

1. Industria Brasileira de Café Solúvel, Fundação Gétúlio Vargas, Conjuntura Económica (1971), 25 47-59. Rio de Janeiro.
2. HORWITZ W., Official Methods of Analysis of the Association of Analytical Chemists Washington D.C. 11th Ed. 1016 p. (1970).
3. SLAVIN W., Atomic Absorption Spectroscopy, Interscience Publishers, New York (1968).
4. DIEMAIR W., Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. Verlag Von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig, 8 Auflage (1963).
5. SCHORMUELLER J., Handbuch der Lebensmittelchemiker, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Band VI (1967).
6. GARRUTI R.S. and CONAGIN A., Bragantia (1961), 20, 555-560.
7. AMERINÉ M.A., ROESSLER E.B. and PANGBORN R.M., Principles of Sensory Evaluation of Food Academic Press, New York - London 1965.
8. ELLIS B.H. Guide Book of Sensory Testing, Continental Can Co. Inc. Chicago, Illinois 3rd Ed. 1966.
9. COCHRAN W.G. and COX G.M. Experimental Designs, John Wiley & Sons Inc. New York 1957
10. WURZIGER J., Mitteilungsblatt (1966), 20-225.

This research was supported by the Instituto Brasileiro do Café. The authors are grateful to Mrs. Hilary Castle de Menezes for the translation of the text.

ANGELUCCI E., YOKOMIZO Y., DE MORAES R.M. et al. La composition chimique et sensorielle des principaux cafés solubles Brésiliens. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973

On a déterminé la composition chimique des principaux cafés solubles brésiliens: Cacique, Iguacu, Dominium Nescafé, Frusol, Cocam, Vigor, Mogi et Dinamo.

On a trouvé les résultats avec les suivantes variations:

pH 4,75 à 5,55; acidité totale 47,1 à 87,4 ml de NaOH N/100g; caféine 1,63 à 4,64%; acide chlorogénique 4,99 à 8,55%; tannin 9,72 à 12,49%; sucres réducteurs 5,24 à 13,67%; sucres totaux 10,18 à 18,97%; pentosanes 1,98 à 4,25%; extrait étheré 0,08 à 0,63%; azote total 3,13 à 3,82%; cendres 9,42 à 13,37%; cendres insolubles en acide 0,11 à 0,43%; alcalinité des cendres 617 à 1187 mg en $K_2CO_3/100g$; potassium 3,62 à 5,91%; calcium 162 à 301 mg/100g; magnésium 262 à 547 mg/100g; phosphate 705 à 1735 mg en $P_2O_5/100g$; fer 1,5 à 15,3 mg/100g; sodium 2,4 à 759,5 mg/100g.

Parallèlement on a effectué l'analyse sensorielle. Pour cela on a utilisé les suivantes méthodes des analyses :

1. Avec la méthode triangulaire d'évaluation de la différence avec préférence, les échantillons 1, 11 et 16 ont été les plus préférés.
2. Avec la méthode d'échelle :
 - a) quant à l'arôme, avec les exceptions des échantillons 6 et 10 avec l'arôme "mauvais", les autres ont présenté l'arôme "régulier".
 - b) quant à la boisson, les échantillons 2, 5, 6, 7, 10, 11, 12 et 14 ont classifié comme boisson "dure" et les autres comme à "peine molle".
 - c) quant à l'acidité, les échantillons 6, 10 et 11 ont présenté avec l'acidité "forte" et les autres avec l'acidité "régulière".

ANGELUCCI E., YOKOMIZO Y., DE MORAES R.M. Caracterizaciones química y sensorial de los principales cafés solubles brasileños. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Se determinó la composición química de los cafés solubles de las principales industrias brasileñas: Cacique, Iguacu, Dominium, Nescafé, Frusol, Cocam, Vigor, Bragantia y Dinamo.

Los resultados obtenidos presentaron las siguientes variaciones: pH 4,75 a 5,55; acidez total 47,1 a 87,4 ml NaOH N/100g; cafeína 1,63 a 4,64%; ácido clorogénico 4,99 a 8,55%; tanino 9,72 a 12,49%; azúcares reductores 5,24 a 13,67%; azúcares totales 10,18 a 18,97%; pentosanos 1,98 a 4,25%; extracto etéreo 0,08 a 0,63%; nitrógeno total 3,13 a 3,82%; cenizas 9,42 a 13,37%; cenizas insolubles en ácido 0,11 a 0,43%; alcalinidad de las cenizas 617 a 1187 mg $K_2CO_3/100g$; potasio 3,62 a 5,91%; calcio 162 a 301 mg/100g; magnesio 262 a 547 mg/100g; fosfato 705 a 1735 mg $P_2O_5/100g$; hierro 1,5 a 15,3 mg/100g y sodio 2,4 a 759,5 mg/100g.

Paralelamente se condujo el análisis sensorial por el método triangular, para estimación de la diferencia con preferencia siendo las muestras 1, 11 y 16 las más preferidas.

En relación al aroma, estimado por el "método de la escala", con excepción de las muestras 6 y 10 (consideradas de aroma "malo") todas presentaron aroma "regular".

En relación a la bebida, las muestras 2, 5, 6, 7, 10, 12, y 14 fueron clasificadas como bebida "dura" y las demás como "apenas blanda".

En cuanto a la acidez, las muestras 6, 10 y 11 presentaron acidez "fuerte" y las demás "regular".

ANGELUCCI E., YOKOMIZO Y., DE MORAES R.M. Chemical and sensory evaluation of the main Brazilian instant coffees. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

The chemical composition of the instant coffees of the following Brazilian industries was determined: Cacique Iguaçú, Dominium, Nescafé, Frusol, Cocam, Vigor, Brasília, Mogi and Dinamo.

The results varied between the following limits : pH 4,75-5,55; total acidity 47,1-87,4 ml NaOH N/100 caffeine 1,63-4,64%; chlorogenic acid 4,99-8,55; tannin 9,72-12,49%; reducing sugars 5,24-13,67%; total sugars 10,18-18,97%; pentosans 1,98-4,25%; ether extract 0,08-0,63%; total nitrogen 3,13-3,82%; ash 9,42-13,37%; acid insoluble ash 0,11-0,43%; ash alkalinity 617-1187 mg $K_2CO_3/100g$; potassium 3,62-5,91%; calcium 162-301 mg/100g; magnesium 262-547/100g; phosphate 705-1735 mg $PO_4/100g$; iron 1,5-15,3 mg/100g; sodium 2,4-759,5 mg/100g.

A sensory evaluation of the samples was made using the triangular method in order to evaluate the preference.

It was shown that the samples 1,11 and 16 were the most highly preferred.

The aroma was determined by the ranking order method and it was shown that with the exception of samples 6 and 10 which had "bad" aroma, the remaining samples had a "normal" aroma.

As beverages, samples 2,5,6,7,10,12 and 14 were classified as "hard" and the remaining samples were classified as "softish".

With respect to acidity samples 6,10 and 11 were strongly acidic, the remaining one having normal acidity.

ANGELUCCI E., YOKOMIZO Y., DE MORAES R.M. Chemische und sinnliche Darstellung von hauptsächlich Brasilianischen löslichen Kaffees. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973

Es wurde die chemische Zusammensetzung von löslichen Kaffees bestimmt, die aus den wichtigsten brasilianischen Industrien hergestellt wird: Cacique, Iguaçú, Dominium, Nescafé, Frusol, Cocam, Vigor, Brasília, Mogi und Dinamo.

Die Ergebnisse waren folgende : pH 4,75-5,55; Gesamtsäure 47,1-87,4 ml NaOH N/100g; Koffein 1,63-4,64%

Chlorogensäure 4,99-8,55%; Tannin 9,72-12,49%; reduzierende Zucker 5,24-13,67%; Gesamtzucker 10,18-18,97%; Pentosane 1,98-4,25%; Aetherische Extrakte 0,08-0,63%; Gesamtstickstoffe 3,13-3,82%; Asche 9,42-13,37%; Asche unlöslich in Säure 0,11-0,43%; Alkalinität der Asche 617-1187 mg $K_2CO_3/100g$; Kalium 3,62-5,91%; Kalzium 162-301 mg/100g; Magnesium 262-547 mg/100g; Phosphat 705-1735 mg $PO_4/100g$; Eisen 1,5-15,3 mg/100g; Natrium 2,4-759 mg/100g.

Gleichsam wurde auch die sensorische Analyse gemacht in der die dreiecksche Methode angewendet wurde, für die Einschätzung der unterschiedlicher Zulassung, in den Proben 1,11 und 16 die besten angenommen wurden.

Durch die Masstabmethode, in den die Aromen bestimmt wurden, nur die Proben 6 und 10 waren "schlecht" angenommen und die anderen "regelmässig".

Bei den Getränken die Proben 2,5,6,7,10,11,12 und 14 wurden als "hart" angenommen und die anderen als "halb weich".

Bei der Säuerlichkeit, die Proben 16 und 11 hatten "starke Säure" und die anderen "regelmässig".

DISCUSSION

M. SIVETZ : Are your calculated estimated soluble yields on green beans or roasted beans? How do you explain the large variation in caffeine content? How did you measure pH - that in type of instrument and standard?

E. ANGELUCCI : 1. It was calculated on the roasted coffee. 2. Brazil sends coffee to many parts of the world so there was only one coffee which had a lower value than 2% and this could be a mixed coffee. 3. We have used your norma.

R. DE ESTRADA: We did not measure the individual sugars, we only measured the reducing power of sugar. We treated the coffee which is carbonated by a sure method and after we applied the Munsön and Walker method and so we measured more or less the reducing power of the reducing sugars and afterwards we made an inversion with hydrolic acid.

ANALISIS POR E.S.R. DE CAFE LIOFILIZADO DESPUES DE LA RUPTURA DEL VACIO DEL LIOFILIZADOR CON DIFERENTES GASES

(*) M. Quijano R.

(**) J. Diaz S.

(**) G. Fritsch

INTRODUCCION

Los productos liofilizados poseen una gran superficie, la cual facilita las reacciones químicas con el medio ambiente. Estas reacciones tienen importancia práctica para la claridad y las características de conservación del producto. GUEx (1).

Durante la torrefacción del café se producen radicales libres O'MEARA, TRUBY, SHAW (2). Estos autores observaron también la presencia de radicales libres en el café instantáneo, en concentraciones mucho más bajas.

(*) Laboratorio de Investigaciones sobre la Química del Café de la Federación Nacional de Cafeteros de Colombia, Bogotá, Colombia.

(**) Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

Los radicales libres se caracterizan frecuentemente por su reactividad química. La sensibilidad de los modernos espectrómetros de E.S.R. permite estudiar cuantitativamente los cambios en la concentración de los radicales libres en el café instantáneo.

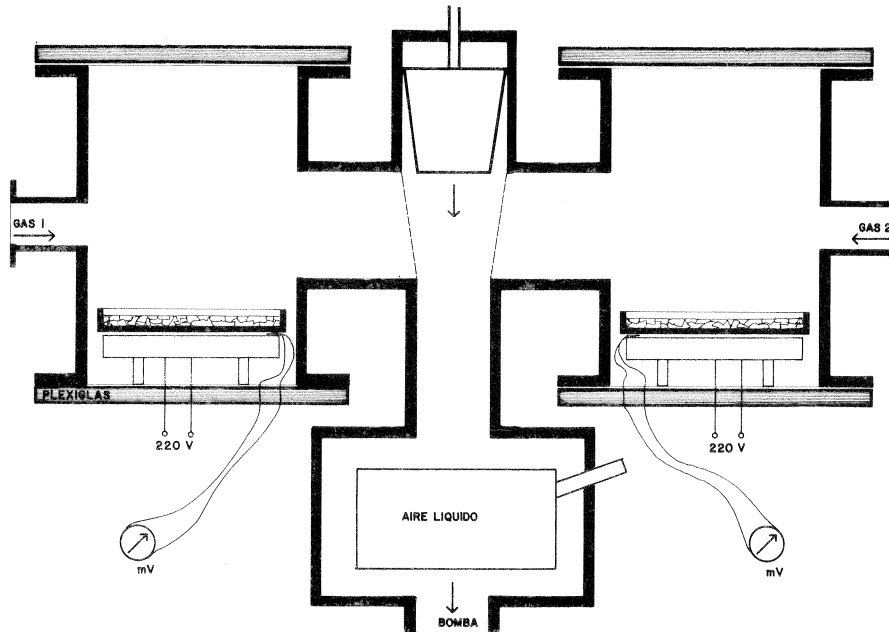
En este trabajo, quisimos estudiar los efectos de la humedad residual y los diferentes gases sobre la concentración de radicales libres, en café liofilizado.

PARTE EXPERIMENTAL

Los extractos de café, con concentraciones en sólidos de 23 y 25% fueron suministrados por la Fábrica de la Federación Nacional de Cafeteros de Colombia en Chiná.

LIOFILIZACION

Se construyó un liofilizador de las siguientes características: (Figura 1).



- Cámaras gemelas aislables entre ellas por un tapón. Cada cámara está provista de entradas independientes, para gases.
- La temperatura de las placas calentadas electricamente, se puede controlar manual o automáticamente por separado.
- Condensador enfriado por aire líquido.

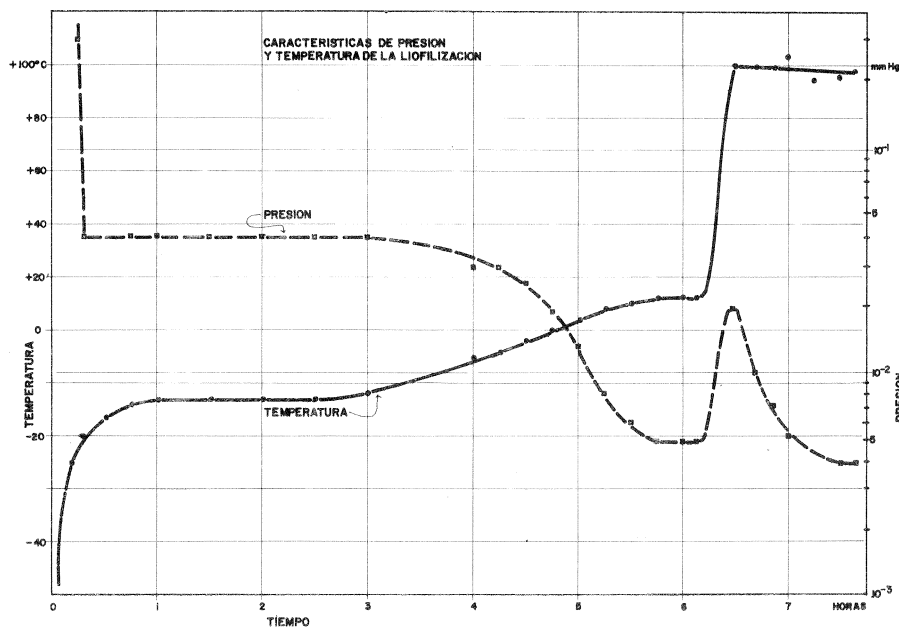
El diseño del liofilizador permite la liofilización de dos muestras en condiciones idénticas de temperatura y de presión. Al fin del proceso se puede equilibrar la presión con gases diferentes.

MARCHA DE LA LIOFILIZACION

Antes de su introducción en el liofilizador las muestras de 20 y 40 ml fueron congeladas en aire líquido. Los espesores del producto congelado eran de 2 y 4mm respectivamente.

Las muestras se mantuvieron bajo vacío durante 6 y 9 horas según la cantidad de extracto.

La sublimación se hizo sin calentamiento adicional. Para la desorción se llevaron las muestras a temperaturas de 40, 60 y 100°C durante 1,5 horas, bajo vacío. La presión de trabajo varió entre $4 \cdot 10^{-2}$ y $5 \cdot 10^{-3}$ Torr.



RESULTADOS

CO CONTENIDO EN HUMEDAD

El contenido en humedad se determinó por la pérdida de peso en un horno a 105°C durante 4 horas.

Obtuvimos los siguientes porcentajes, según el calentamiento posterior a la liofilización:

Sin calentamiento posterior: 7,3 %

Con calentamiento de 60°C durante 1,5 hora: 5,4 %

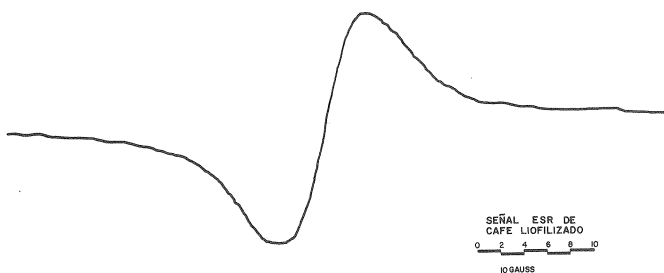
Con calentamiento de 100°C durante 1,5 hora: 2,6 %

SEÑAL DE E.S.R.

Se tomaron los espectros E.S.R. de todas las muestras liofilizadas. El valor absoluto de la concentración de spins varía alrededor de unos $2,10^{15}$ spins/gramo, valor que es de 10 veces más pequeño que el medido en muestras torrefactadas, HERNANDEZ, RODRIGUEZ, ALBIS, FRITSCH (3).

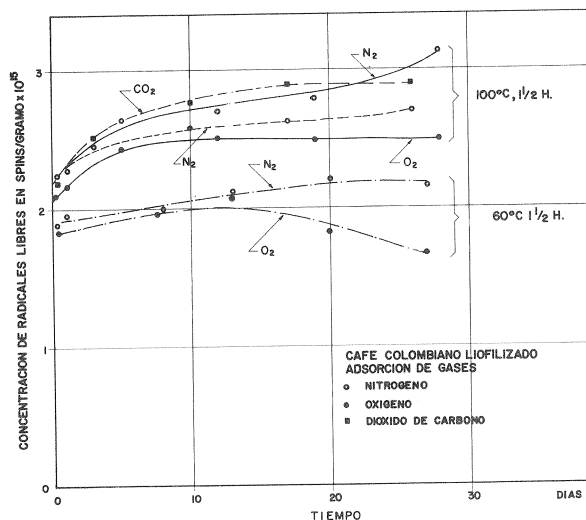
La concentración de los radicales libres aumenta ligeramente con el tiempo. Estos radicales concuerdan con las observaciones de MUNDAY, EDWARDS, KERKUT (4). De acuerdo con estos autores la concentración de radicales libres en los productos liofilizados aumenta con el tiempo y su concentración es del orden de 10^{15} spins/gramo.

La forma de la señal E.S.R. en café liofilizado se aprecia en la Figura 3. El ancho de la señal es de 8 Gauss.



SEÑALES RELATIVAS DE E.S.R. COMPARANDO LOS EFECTOS DE GASES, CALENTAMIENTO Y OTROS.

Se midió el espectro de Resonancia de cada muestra liofilizada. La Figura 4 ilustra el comportamiento de la concentración de los radicales libres en función del tiempo en muestras tratadas con N_2 , CO_2 y O_2 .



Inmediatamente después de la admisión de los gases, no se apreció ninguna diferencia significativa de las señales E.S.R. de las diferentes muestras. Este resultado lo obtuvimos en ensayos con calentamiento posterior de 40°C, 60°C y 100°C (durante 1,5 hora). Solamente después de algunos días, la señal que corresponde al tratamiento con CO_2 (calentamiento a 100°C durante 1,5 hora) aumentó ligeramente respecto a la señal de la muestra tratada con Nitrógeno.

En muestras tratadas con Nitrógeno y Oxígeno, se obtuvo el efecto inverso. La señal E.S.R. de la muestra calentada a 100°C durante 1,5 hora y tratada con Oxígeno, presenta una concentración de radicales libres de aproximadamente 10% menos que la concentración de la respectiva muestra tratada con N_2 . Esa diferencia entre ambas muestras se acentúa en las cuatro semanas que siguen a la liofilización. Casi el mismo efecto se obtuvo con muestras calentadas a 60°C durante 1,5 hora y también tratadas con Nitrógeno y Oxígeno después de la liofilización. No se debe olvidar que el contenido de las muestras en humedad, está correlacionado con la temperatura de desorción. La separación entre las curvas se acentúa solamente después de 10 días.

CONCLUSIONES

El Oxígeno produce en comparación con el nitrógeno y con el dióxido de carbono, una disminución de la concentración de radicales libres. Este efecto se acentúa con el tiempo y disminuye con el aumento de la humedad. El agua podría comportarse como portador de los radicales libres contra la acción "scavenger" del oxígeno. Se ha encontrado que existe una concentración óptima de agua para la buena conservación de alimentos deshidratados. LABUZA, TANNENBAUM, KAREL (5).

El aumento de la concentración de radicales libres en

función del tiempo parece ser mayor en el caso del dióxido de carbono que en el caso del nitrógeno.

REFERENCIAS

1. GUEX M., Les réactions de surface dans les produits lyophilisés. Third Int. Meeting on Lyophilisation and Drying. Milan, May 1972.
2. O'MEARA J.P., TRUBY F.K. SHAW T.M. Free radicals in roasted coffee. Food Res. 22, Nr. 1, 96-101 (1957).
3. HERNANDEZ L.C. RODRIGUEZ J. ALBIS G., FRITSCH G., Influencia del modo de preparación de muestras de café tostado colombiano sobre la concentración de radicales libres de terminado por el método E.S.R. 6. Coloquio Internacional sobre la Química de los Cafés, Bogotá 1973.
4. MUNDAY K.A., EDWARDS M.L. KERKUT G.A. Free radicals in lyophilised food materials. J. Sci. Food Agr. (1962), 13, 455.
5. LABUZA T.P., TANNENBAUM S.R., KAREL M. Water content and stability of Low-Moisture and Intermediate moisture Foods. Food Technol. (1970) 24, 543-550.

QUIJANO R.M., DIAZ J., FRITSCH G., Analyse par E.S.R. de café lyophilisé après rupture du vide avec des gaz différents. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Pour équilibrer la pression des chambres de lyophilisation (rupture du vide) on utilise dans la pratique industrielle plusieurs gaz, y compris l'air.

Nous avons étudié par E.S.R. les effets de l'humidité et des gaz azote, dioxyde de carbone et oxygène, sur la concentration des radicaux libres dans l'extrait de café lyophilisé.

On décrit un lyophilisateur de chambres jumelles, construit pour lyophiliser deux échantillons simultanément dans des conditions identiques et équilibrer la pression avec des gaz différents.

QUIJANO R. M., DIAZ J., FRITSCH G., Análisis por E.S.R de café liofilizado después de la ruptura del vacío del liofilizador con diferentes gases. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Para la equilibración de la presión de las cámaras de liofilización (ruptura del vacío) se emplean en la práctica industrial diferentes gases, incluso el aire.

Se estudian por E.S.R. los efectos de la humedad y de los gases nitrógeno, dióxido de carbono y oxígeno sobre la concentración de los radicales libres, en extracto de café liofilizado.

Se describe un liofilizador de cámaras gemelas construido para liofilizar dos muestras simultáneamente, en condiciones idénticas y equilibrar la presión con gases diferentes.

QUIJANO R.M., DIAZ J., FRITSCH G., E.S.R. Analysis of freeze-dried coffee after vacuum break with different gases. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

To equilibrate the pressure of freeze-driers (vacuum break) in industrial practice different gases are used, including air.

The effect of moisture content and of the gases nitrogen, carbon dioxide, oxygen on free radicals concentration of freeze dried coffee was studied by E.S.R.

A twin vacuum freeze drying chamber is described, constructed for simultaneous freeze drying of two samples under identical conditions and vacuum break with two different gases.

QUIJANO R.M., DIAZ J., FRITSCH G., E.S.R. Analyse von Gefriergetrocknetem Kaffee nach Vakuumunterbrechung mit verschiedenen Gasen. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Zum Druckausgleich in der Gefrier Trocknung - Vakuumkammer verwendet man in der industriellen Praxis verschiedene Gase, einschliesslich Luft.

Wir untersuchten mittels E.S.R. die Wirkung des Feuchtigkeitsgehaltes und der Gase Stickstoff, Kohlendioxid und Sauerstoff auf die Konzentration freier Radikale im Gefriergetrocknetem Kaffee.

Ein Gefrier Trockner mit Zwillingskammern wird beschrieben, der die gleichzeitige Gefrier Trocknung von zwei identischen Proben und den Einlass von zwei verschiedenen Gasen erlaubt.

UEBERBLICK UEBER DEN HEUTIGEN STAND DER VERPACKUNGSTECHNIK FUER ROESTKAFFEE UNTER BESONDERER BERUECKSICHTIGUNG DER AROMAERHALTUNG

R. Radtke

Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung
an der Technischen Universität München, Deutschland



Rosemarie Radtke

EINFUEHRUNG

Obwohl der Kaffee nicht zu den unbedingt lebensnotwendigen Nahrungsmitteln gehört, stellt er auf der ganzen Welt ein Wirtschaftsfaktor von hohem Rang dar. Für die Erzeugländer dient er heute noch überwiegend als devisenbringendes Rohprodukt, um das sich in den Verbrauchsländern eine vom Rösten über das Veredeln bis hin zur Herstellung löslichen Kaffee-Extrakts bedeutsame Industrie entwickelt. Natürlich macht auch die das Selbstbedienungssystem erst ermöglichende Verpackungstechnik, wie im Laufe dieses Vortrages gezeigt werden soll, vor dem Röstkaffee nicht halt.

Seine Wirkung beruht, wenn man es recht bedenkt, nur auf zwei Tatsachen: dem faszinierenden Aroma, welches sich beim trocknen Erhitzen der grünen Bohnen auf Temperaturen von etwa 210°C - 220°C in bemerkenswerter Fülle bildet und seinem Gehalt an dem zur Gruppe der

Xanthin-Alkaloide zählenden Koffein, welches dem Getränk eine zentralnervenerregende, d.h. den Kaffeetrinker stimulierende Wirkung verleiht. Wenn ich eingangs gesagt habe, dass Kaffee nicht lebensnotwendig für den Menschen ist, so muss man doch andererseits mit Fug und Recht zugeben, dass dieser heisse, schwarze, aromatische Sud gewiss zu jenen Dingen gehört, die unserem alltäglichen Dasein besonderen Reiz verleihen - und das ist nicht wenig. Auch wäre es sicher sehr aufschlussreich, einmal zu untersuchen, wievielen Künstlern dieses belebende Getränk zur Intuition verhalf und wievielen Wissenschaftlern es den Verstand schärfte.

Doch zurück zu den technischen Problemen. Obwohl das Kaffee-Aroma schon immer die Aufmerksamkeit der Wissenschaftler auf sich zog - über 400 Verbindungen sind bereits darin identifiziert - ist sein Geheimnis bis heute noch nicht endgültig gelüftet worden und folglich seiner künstlichen Erzeugung noch kein durchschlagendes

der Erfolg beschieden gewesen. Hinzu kommt, dass aller wissenschaftlichen Erkenntnis und allem technischen Fortschritt zum Trotz auf der Welt aus sensorischer Sicht wohl nie Einigkeit über den Begriff des Kaffee-Aromas zu erzielen sein wird, da jedes Land seinen "Hausgeschmack" hat und pflegt. Selbst in enger Nachbarschaft lebende, mit einer Zunge redende Völker wie Oesterreicher und Deutsche, sind sich darin einig, dass der zubereitete Kaffee jeweils des anderen weniger genießbar ist.

Wir haben uns daher gar nicht erst der Mühe unterzogen, auf einem Weltkongress über das Aroma solches zu sprechen, sondern uns dem nicht minder aktuellen Thema seiner Erhaltung durch geeignete Verpackungsmassnahmen zugewandt. Trotz der hinsichtlich Röst- und Mahlgrad, Kaffeemischung und Zubereitungsart auseinandergehenden Meinungen, gelten bezüglich der Aromaerhaltung für alle Kaffeekonsumenten die gleichen Prinzipien. Sie ergeben sich aus folgenden Tatsachen: das Kaffee-Aroma ist insbesondere bei einem Wassergehalt von < 5% ab in hohem Masse sauerstoffempfindlich. Ohne Schutzmassnahmen ist gemahlener Kaffee bei kontinentalem Klima bereits nach 7 bis 9 Tagen, ungemahlener Kaffee spätestens nach 3 Wochen infolge oxydativer Veränderungen - die nichts mit Fettoxydation zu tun haben - in seinem Genusswert stark beeinträchtigt.

Der Siedepunktsbereich des zum Aroma gehörenden Vielkomponentengemisch liegt zwischen < 0°C und etwa 250°C, nämlich der höheren Carbonyl- und Phenole, d.h. es enthält neben mittel- und schwerflüchtigen Verbindungen eine ziemlich leichtflüchtige, hauptsächlich für den Geruch massgebliche Fraktion (1,2,3,).

Schliesslich enthalten frisch geröstete Bohnen ein Gas, welches seine Entstehung ebenso wie das Aroma dem partiellen pyrolytischen Abbau der Kaffeesubstanz bei den hohen Rösttemperaturen verdankt. Neben geringen Mengen Kohlenmonoxid handelt es sich hierbei um Kohlendioxid, welches - abhängig vom Röstgrad - unter beachtlichem Druck in den Hohlräumen der Bohnen eingeschlossen ist (4). Die in der Literatur hierzu gemachten Angaben liegen zwischen 3 und 12 atü. Von diesem Kohlendioxid wird während des Mahlens des Kaffees ein umso grösserer Anteil in Freiheit gesetzt je feiner der Mahlgrad ist. Aus den ungemahlenden Bohnen entweicht das Gas hingegen wegen der langen Diffusionswege nur sehr langsam.

PRINZIPIEN BEIM VERPACKEN VON ROESTKAFFEE

Aus den hier dargelegten Eigenschaften gerösteten Kaffees ergeben sich als Konsequenz die Anforderungen an die Beschaffenheit der Verpackungen und darüber hinaus auch an die Abpackverfahren, die dann anzuwenden sind wenn portioniert verpackter Röstkaffee entweder nur kurzfristig haltbar zu sein braucht oder aber einen Zeitraum von 6 Monaten und länger bei bestmöglicher Aromaqualität überdauern soll.

Verpacken ohne Schutzmassnahmen

Das Abpacken von Kaffeebohnen ohne Schutzmassnahmen für den alsbaldigen Verbrauch ist verhältnismässig problemlos. Trotz der sich rasch entwickelnden Verpackungstechnik hatte sich diese sozusagen klassische Form der Verpackung in der Bundesrepublik Deutschland ganz besondere lange gehalten und besitzt auch heute noch einen weit grösseren Marktanteil wie z.B. in den skandinavischen Ländern und den U.S.A. Dies lag vor allem an dem besonderen Image, welches die braune glänzende Kaffeebohne bei der Nachkriegsgeneration Deutschlands hatte, die sich durch den jahrelangen Genuss von (körnigen) Kaffee-Ersatzmitteln aller Art durch gemahlenden Bohnenkaffee weit weniger angezogen fühlte. Dieser Situation trugen die grossen Röstereien Rechnung, indem sie das Land mit einem ausgezeichnet funktionierenden lokalen oder auch zentralisierten Frischdienst überzogen, der noch heute intakt, wenn auch Kostengründen vielfach rückläufig ist.

Die in diesem Bereich eingesetzten Verpackungen müssen zwar auch gewisse Voraussetzungen erfüllen, sind aber keine eigentlichen Frischhaltepackungen. So brauchen sie nur eine für die kurze Umschlagsplus Aufbrauchzeit genügende Wasserdampfdichtigkeit aufzuweisen, um den gesetzlich begrenzten Wassergehalt nicht zu überschreiten und das Filtrieren bei der entsprechenden Zubereitung nicht zu behindern. Hierzu gehört auch eine befriedigende Wiederverschliessbarkeit. Aromadichtigkeit im physikalischen Sinne ist hierbei nicht erforderlich, da angesichts der Aromafülle ungemahlener Bohnen in dieser Richtung kein Qualitätsverlust in Erscheinung tritt. Allerdings ist man bestrebt, eine unangebrachte Verbreitung von Kaffeeduft im Interesse anderer Waren zu vermeiden.

Dagegen ist es wichtig, fettdichte Innenschichten zu haben, damit es nicht zu der unerwünschten Oelabsorption kommt, durch welche sich - insbesondere bei Gegenwart von Schwermetallen im Packstoff - der Geruch innerhalb der Packung rasch nachteilig verändern kann. Dieser Forderung ist für Länder, die dunkle Röstungen bevorzugen dringender, weil hier aus den Bohnen erhebliche Mengen sogenannten Schwitzöles austreten; auch bei koffeinfreiem Kaffee scheint diese Gefahr erhöht zu sein.

Eine häufig auf dem Markt anzutreffende Packstoffkombination ist Pergament, Pergamentersatz oder Pergamin als Innenschicht, Aluminiumfolie als Mittelschicht und bedrucktes Zellglass aussen. Dieser lose Dreischichtaufbau scheint neuerdings durch eine einlagige heissriegelfähige Packstoffkombination abgelöst zu werden. Im März dieses Jahres wurde in Deutschland als Ergebnis der Zusammenarbeit eines Kaffee-Rösters, einer Maschinenfabrik und eines Packstoffherstellers folgende Kombination vorgestellt.

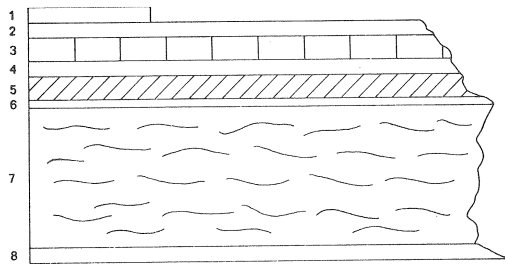


Bild 1. Schemaskizze eines neu entwickelten Packstoffes fuer die konventionelle Kaffeeverpackung. 1. Heiss-siegellack; 2. hitzebeständige Ueberlackierung; 3. mehrfarbiger Tiefdruck; 4. Schutzlack 1-1,5g/m²; 5. Aluminiumfolie 9 µ; 6. Kaschiermittel; 7. Natron-kraftpapier; 8. Heiss-siegellackschicht.



Bild 1a. Originalverpackung

Sie erfüllt hinsichtlich Steifigkeit einerseits und Geschmeidigkeit andererseits, Siegfähigkeit und gutem Maschinenauf alle gestellten Anforderungen. Der hohe Maschinendurchsatz von 110 - 120 P/min wird vor allem dadurch ermöglicht, dass der Packstoff nur von einer Rolle zuläuft.

Der Einsatz von Aluminiumfolie bei der bisher besprochenen nicht schützenden Verpackung entspricht keiner unbedingten technischen Notwendigkeit, sondern sie hat hier die Funktion eines Statussymbols, das ausserdem die Grundlage für einen brillanten werbewirksamen Druck bildet und den Wert des Füllgutes unterstreicht.

Auch diese Imponderabilien dürfen bekanntlich bei der Entwicklung einer Verpackung nicht vernachlässigt werden. Anstelle von Aluminiumfolie werden, vor allem bei grösseren Packungen für Gaststätten, auch kunststoffbeschichtete Papiere verwendet.

Als Beutelausführungen kommen in Betracht: Der mit

Klemmband verschlossene oder geklebte (auch gesiegelte) Blockbodenbeutel, der Blockbodenbeutel mit Flossenfaltung und der Seitenfaltenbeutel.

Kaffeeverpackung unter Sauerstoffausschluss

Das Abpacken oxydationsanfälliger Nahrungs- und Genussmittel unter Sauerstoffausschluss ist eine heute auf der ganzen Welt geübte Massnahme zur Verlängerung der Haltbarkeit. Dabei heisst Sauerstoffausschluss auch bei Kaffee Senkung der Sauerstoffkonzentration auf 1% bzw. auf einen Sauerstoffpartialdruck $< 1,5\%$, was sowohl durch Evakuieren der Packung als auch durch Verdrängung des Sauerstoffs mit einem neutralen Gas wie N₂ oder CO₂ erreicht werden kann. Voraussetzung für die Aufrechterhaltung der sauerstoffarmen Binnenatmosphäre über längere Zeiten sind Verpackungen, die einschliesslich ihrer Verschlüsse nur eine geringe Sauerstoffdurchlässigkeit aufweisen.

Das Problem des Nachgasens von Röstkaffee

Wegen seines schon erwähnten, bei der Röstung entstehenden CO₂ Gehaltes nimmt jedoch Kaffee unter den zu verpackenden Gütern eine Sonderstellung ein. Die allmähliche Freisetzung des Gases aus den Kaffeebohnen bzw. -bohnen führt zu einem mehr oder weniger weitgehenden Abbau des Vakuums, wodurch die Hartpackungen allmählich weich werden, was ausserdem den Nachteil hat, dass sie nicht mehr undicht gewordenen Packungen unterschieden werden können. Gaspackungen zeigen Bombage bis hin zum Platzen und selbst starrwandige Behälter können durch Ausbildung eines Ueberdruckes ausbeulen z.B. an den Ritzlinien für die Öffnungserleichterungen gefährdet sein. Die Menge des CO₂, welches verpackungstechnisch noch zu bewältigen ist, hängt zum einen vom Röstgrad, zum anderen vom Mahlgrad und von der zwischen Rösten, Mahlen und Verpacken verstreichenden Zeitdauer ab. Möglicherweise besteht darüber hinaus eine geringe Sortenabhängigkeit.

Das folgende Bild zeigt die CO₂ Entwicklung in einer an unserem Institut durchgeführten Untersuchungsreihe (5). Hierbei wurden jeweils 80g Kaffee im Siegelrandflächbeutel sehr geringer Sauerstoffdurchlässigkeit aus Zellglas/PVC/PVDC (von aussen nach innen) abgepackt. Bei einem Gesamtdruck von 10 Torr fühlten sich die Beutel nach dem Abfüllen hart an. Während der anschliessenden etwa 10-tägigen Lagerung erwiesen sich sehr helle Röstungen Kurven 1-3, als verhältnismässig unproblematisch, da selbst bei grobem Mahlgrad der Charakter einer Hartpackung erhalten blieb. Am wenigsten Schwierigkeiten sind daher in dieser Hinsicht bei skandinavischen Röstungen trotz des dort andererseits üblichen groben Mahlgrades zu erwarten. Mittlere Röstungen, wie sie auch in der BRD üblich sind, und erst recht starke Röstungen können aus dem oben genannten Grund nicht ohne weiteres sauerstoffarm verpackt werden, Kurven 4-6.

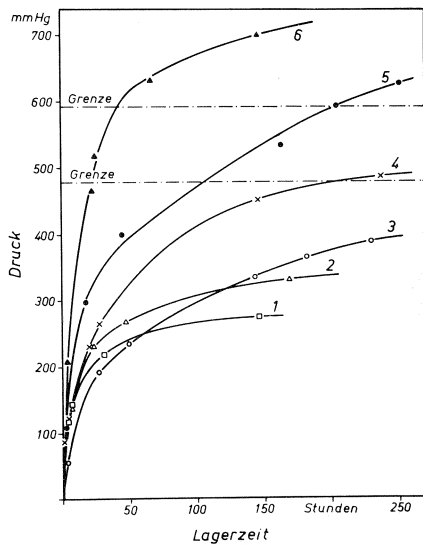


Bild 2. Druckanstieg in gasdichten Vakuumverpackungen in Abhängigkeit vom Röstgrad und vom Mahlgrad des Kaffees.
 1. hell/fein; 2. mittel/fein; 3. hell/grob; 4. stark/fein; 5. mittel/grob; 6 stark/grob.

Wenden wir uns deshalb den Methoden zu, die angewandt werden, um das Phänomen des Nachgasung zu beherrschen: Wie aus dem Diagramm hervorgeht, besteht eine Möglichkeit darin, den Kaffee durch Herstellung einer möglichst feinen Körnung schon während des Mahlens des Hauptmenge des CO₂ zu befreien.

Eine andere Möglichkeit wäre die Zwischenlagerung des Kaffeemehls. Wie lang die Zwischenlagerzeit zu bemessen ist, muss dadurch einen Vorversuch für den in den Handel zu bringenden Röst- und Mahlgrad geklärt werden. Bei dem in unserem Institut durchgeführten Versuch ergaben sich folgende Zwischenlagerzeiten (5).

Röstgrad	Mahlgrad	Zwischenlagerzeit (h)
hell	fein	0
	mittel	0**
	grob	0
mittel	fein	0
	mittel	5
	grob	8
dunkel	fein	1-2
	mittel	15-20**
	grob	30

Bild 3. Erforderliche Zwischenlagerzeiten fuer Kaffee in Abhängigkeit vom Röstgrad und vom Mahlgrad.

helle Roestungen keine Zwischenlagerung
 mittlere Roestungen 0-8 h Zwischenlagerung
 dunkle Roestungen 2-30h Zwischenlagerung

Die Zwischenlagerung sollte ebenfalls in sauerstoffarmer Atmosphäre stattfinden, da eine Berührung des gemahlten Kaffees mit Sauerstoff sich nachteilig auf die Haltbarkeit auswirkt. Durch Drucksenkung lässt sich die Entgasung des Kaffeepulvers beschleunigen. Allerdings darf nur ein mässiger Unterdruck angewendet werden, damit es während dieser Zeitspanne nicht zu spürbaren Aromaverlusten innerhalb der höhersiedenden Bestandteile kommt. Ganze Kaffeebohnen können dieser Vorbehandlung nicht unterzogen werden, da eine ausreichende CO₂ Abgabe wegen des hohen Diffusionswiderstandes viel zu lange dauern würde.

Weiterhin wäre in diesem Zusammenhang das Abpacken von Röstkaffee in Packmittel von begrenzter Gasdurchlässigkeit zu nennen. Eigenartigerweise tritt man gerade hierzu auch heute noch auf recht verworrenen Vorstellungen bezüglich der Möglichkeiten, auf diese Weise eine Frischhaltepackung zu schaffen. So konnte man z.B. noch 1972 in der Patentschrift einer französischen Erfindung - noch dazu unter Berufung auf Arbeiten unseres Instituts - lesen: "man solle einen Kunststoff wie Polyäthylen wählen, dessen Gasdurchlässigkeit vom Innendruck abhängig zunächst Null ist und aus dem Ueberdruck die kleineren O₂ Moleküle vor den grösseren CO₂ Molekülen entweichen". Dies ist natürlich eine völlig unhaltbare These, die allerdings in ähnlichen Versionen öfter vertreten wird.

Es sei deshalb mit aller Deutlichkeit darauf hingewiesen, dass man um die physikalischen Gesetzmässigkeiten nicht herum kommt: Kunststoff-Folien, die den Sauerstoffzutritt verhindern, den Kohlendioxidaustritt aber ermöglichen gibt es nicht. Die Gasdurchlässigkeiten (q) dieser Materialien sind messbare, festliegende und weitgehend bekannte Grössen. Der Quotient für q CO₂: q O₂ liegt je nach Kunststoff zwischen 3 und 7. Bestimmend für die Permeationsgeschwindigkeit der Gase durch einen Packstoff ist neben dessen Diffusionswiderstand allein das Partialdruckgefälle zwischen dem Inneren einer Packung und ihrer äusseren Umgebung.

Im folgenden sollen diese Dinge an zwei für die Praxis wichtigen Beispielen, nämlich der evakuierten Weichpackung und der begasten Weichpackung, die jeweils 100g ungemahlten Kaffee enthielten, erläutert werden. (6).

Zunächst einmal ist vorzuschicken, dass auch die CO₂ Abgabe von Kaffee partialdruckabhängig ist. Mit zunehmendem CO₂ Druck innerhalb einer Packung sinkt die Geschwindigkeit der CO₂ Diffusion aus den Kaffeebohnen bzw. -teilchen.

Die evakuierte Weichpackung mit beschränkter Gasdurchlässigkeit

Das folgende Diagramm zeigt die Druckentwicklung in einer evakuierten Weichpackung mittlerer Gasdurchlässigkeit. Gemäss dem Partialdruckgefälle zwischen der äuss-

eren Atmosphäre und der Binnenatmosphäre steigt der O_2 Druck in der Packung langsam an und erreicht nach 40 Tagen 45 Torr. Im gleichen Zeitraum haben wir zunächst einen raschen Anstieg des CO_2 Teildruckes, der allerdings am 18. Tag ein flaches Maximum durchläuft, weil sich die Diffusionsgeschwindigkeit aus den Bohnen, wie vorher erwähnt, infolge des steigenden Partialdruckes innerhalb der Packung und mit fortschreitender Zeit verlangsamt. Dagegen nimmt die pro Zeiteinheit aus der Packung nach aussen abdiffundierende CO_2 Menge mit steigendem Partialdruck zu; so erklärt sich das hier auftretende Maximum des CO_2 Druckes. Die Verkaufsfähigkeit wird bei dieser Materialkombination durch die Entwicklung des Gesamtdruckes begrenzt. Er steigt innerhalb von 11 Tagen auf 620 Torr, womit der Kaffeebeutel den Charakter einer Hartpackung verloren hat.

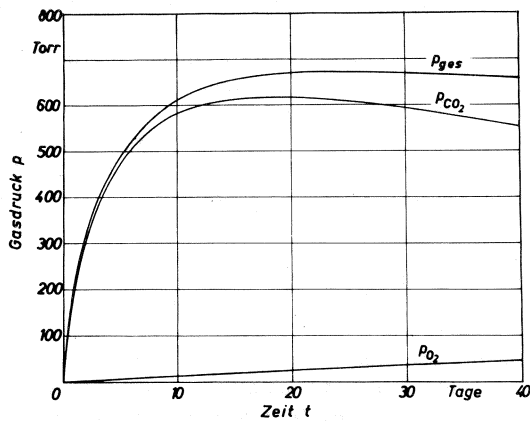


Bild 4. Druckverlauf in einer Vakuumweichpackung mit den Gasdurchlaessigkeitswerten

$$q_{CO_2} = 100 \quad q_{O_2} = 20 \text{ Ncm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$$

Erhöht man die Gasdurchlässigkeit um eine Zehnerpotenz, wählt also eine relativ durchlässige Folie, ergibt sich ein völlig anderes Bild: Der Sauerstoffpartialdruck in der Packung steigt erwartungsgemäss ziemlich rasch an und steht bereits nach 30 Tagen mit 150 Torr im Gleichgewicht mit der äusseren Atmosphäre. Demgegenüber beginnt der CO_2 Partialdruck bei diesem viel CO_2 durchlässigeren Material schon am 3. Tag zu sinken. Auf Grund dieser Gegebenheiten erreicht der Gesamtdruck innerhalb von 40 Tagen nicht 620 Torr, so dass der optische Eindruck der Hartpackung erhalten bleibt. Statt dessen wird die Grenze der Verkauflichkeit in diesem Beispiel wegen einer durch den hohen Sauerstoffgehalt verursachten deutlichen Geschmacksverschlechterung bereits nach 25-30 Tagen erreicht.

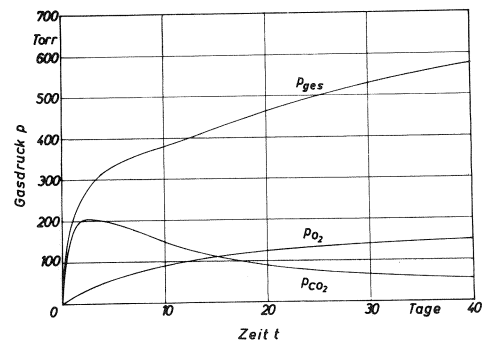


Bild 5. Druckverlauf in einer Vakuumweichpackung mit den Gasdurchlaessigkeitswerten

$$q_{CO_2} = 1000 \quad q_{O_2} = 200 \text{ Ncm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$$

Die begaste Weichpackung mit beschränkter Gasdurchlässigkeit

Bei der mathematischen Behandlung dieses Packtyps war zu berücksichtigen, dass infolge der CO_2 Entwicklung in dem flexiblen Beutel zu einer Volumenvergrößerung kommt, die sich natürlich auf den Druckverlauf auswirkt. Bei den Kunststoffen mit geringer CO_2 Durchlässigkeit wird das maximale Volumen sehr schnell erreicht und diese Packungsart ist wegen starker Aufblähung nicht verkäuflich.

Greifen wir wiederum den vorherigen Fall einer mittleren Gasdurchlässigkeit heraus, so ergibt sich hier ein ganzlich anderes Bild wie bei der in Bild 4 gezeigten evakuierten Weichpackung: In der mit CO_2 auf Atmosphäredruck begasten Packung gibt es infolge des von Beginn an herrschenden grossen Partialdruckgefälles eine bedeutende CO_2 Diffusion nach aussen, die bewirkt, dass der CO_2 Druck im Beutel stetig sinkt. Unabhängig von der CO_2 Permeation baut sich wie im Fall der evakuierten Packung infolge Diffusion von aussen nach innen ein gewisser Sauerstoffpartialdruck auf, der es auch ist, welcher die Verkäuflichkeit auf etwa 100 Tage begrenzt.

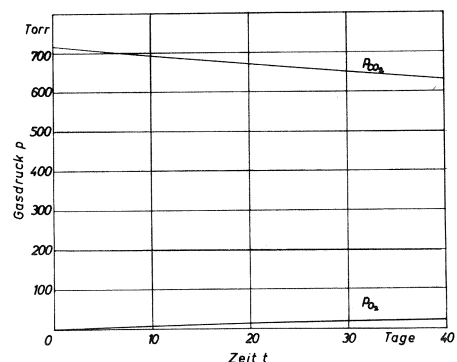


Bild 6. Druckverlauf in einer CO_2 Gaspackung mit den Gasdurchlaessigkeitswerten

$$q_{CO_2} = 100 \quad q_{O_2} = 20 \text{ Ncm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$$

Wir können aus diesen Beobachtungen und Ueberlegungen drei Schlüsse ziehen :

1. Im Fall von Packstoffen mit beschränkter Gas durchlässigkeit sind mit CO_2 begaste Weichpackungen en evakuierten Weichpackungen überlegen.
2. Eine Begasung mit dem sonst für Lebensmittel hervorragend geeigneten Inertgas N_2 ist im speziellen Fall von Röstkaffee nachteilig, weil dadurch die CO_2 Diffusion aus dem Kaffee nicht verzögert werden kann. Ausserdem würde die geringe Partialdruckdifferenz zwischen innen und aussen sowie die geringe Durchlässigkeit, die übrigens alle Folien für Stickstoff haben, dazu führen, dass sich rasch ein zu hoher Gesamtdruck aufbaut.
3. Die Wahl von Packmittel mit beschränkter Gas durchlässigkeit stellt immer nur einen Kompromiss dar zwischen zu geringer CO_2 Durchlässigkeit (Aufblähen) und zu hoher O_2 Durchlässigkeit (Staling). Unserer Erfahrung nach liegt die Haltbarkeit von gemahlenen Röstkaffee bei Verwendung solcher Packstoffe bei etwa 5 - 6 Wochen und damit zwischen der eingangs beschriebenen nicht schützenden Konsumpackung und der tatsächlich sauerstoffarmen, monatelang lagerfähigen Frischhaltepackung.

Bei starren Behältern wie Weissblechdosen stellt die CO_2 Entwicklung jedenfalls innerhalb gewisser Grenzen kein Problem dar, da sie ohne weiteres einen erheblichen Ueberdruck standhalten. Allerdings kann es vorkommen, dass bei Drücken, die etwa 150-200 Torr über dem Aus sendruck liegen, beim Oeffnen der Dose der Ueberdruck abgeblasen wird und dabei gemahlener Kaffee - je nach Mahlfeinheit - in beträchtlichen Mengen mitgerissen wird. Im übrigen muss natürlich auch hier eine Sauerstoffkonzentration von $< 1\%$ sorgfältig eingestellt werden.

Als letzte Möglichkeit, die CO_2 Entwicklung verpackungstechnisch zu beherrschen, sei schliesslich die gasdichte Beutelpackung mit eingearbeitetem rückstromfreien Ventil genannt. Sie kommt neuerdings von Italien aus auf den europäischen Markt, wo sie zum Abpacken ungemahlener Bohnen eingesetzt wird. Wegen der langsamen CO_2 Diffusion bestand bisher keine Möglichkeit, ganze Bohnen sauerstoffarm in flexible Packmittel abzufüllen. Deshalb würde die Ventilpackung bei richtiger Handhabung eine heute noch vorhandene Marktlücke ausfüllen, auch wenn man davon ausgehen kann, dass die Mahlung von Kaffee, die ja eine zusätzliche Dienstleistung in Form von Arbeitersparnis für den Verbraucher enthält, für den Einzelhandel im Vordergrund stehen wird.

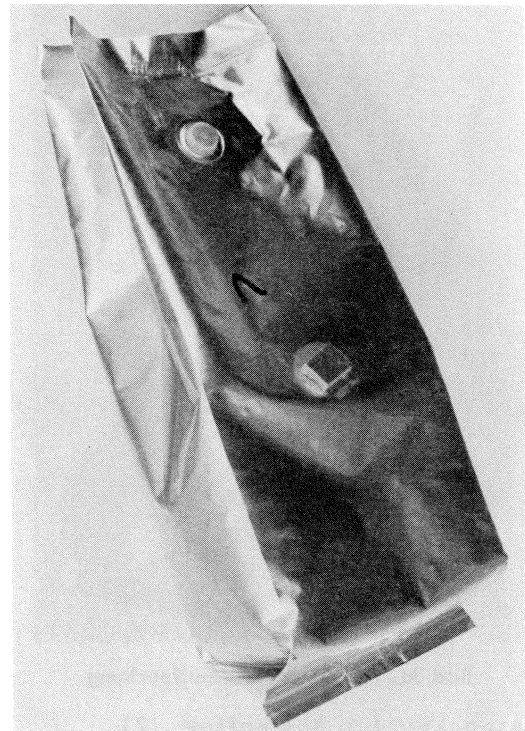


Bild 7. Ventilpackung fuer ganze Bohnen

Wir hatten noch keine ausreichende Anzahl von Packungen in Händen, um über ihre Wirksamkeit des Ventileinendgültiges Urteil abgeben zu können. Die Ergebnisse mit den von uns geprüften Packungen waren unterschiedlich. Neben dichten Beuteln mit Sauerstoffgehalten um $0,1\%$ gab es auch solche mit $15-20\% \text{O}_2$. Letztere liessen sich mit dem Rhodamin-Test Undichtigkeiten im Siegelnahtbereich erkennen. Beutel dieses Typs sind an bestimmten Stellen besonders kritisch. Generell erfordern aber heissversiegelte Weich- und halbstarre Verpackungen mit sauerstoffempfindlichem Inhalt eine absolute Dichtigkeit der Siegelnähte. In einem anderen Fall reagierte das Ventil offenbar nicht empfindlich genug und es kam zur Bombage.

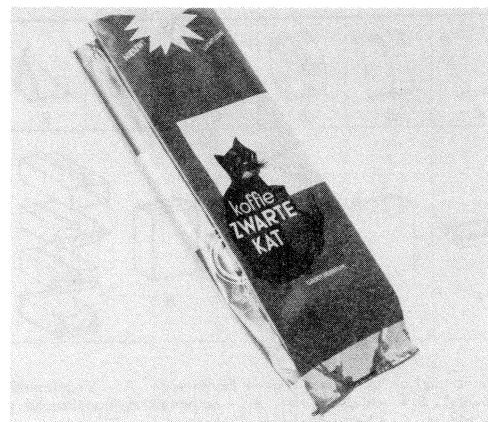


Bild 8. Packung mit undichter Siegelung nach Anfaerbung mit Rhodamin.

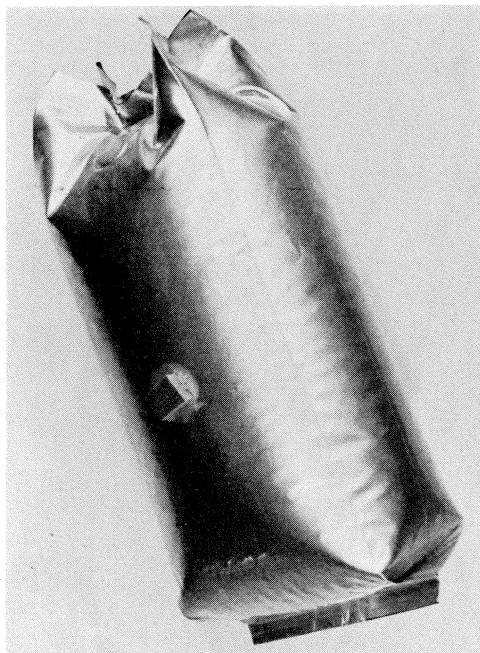


Bild 8a. Aufgeblaute Ventilpackung

Abverpacken für Röstkaffee (7)

Als gasdichte Packstoffe stehen neben Blech und Glas zahlreiche Folienkombinationen von ausreichender mechanischer Festigkeit zur Verfügung. Vor allem Dreischichtkombinationen mit einer Trägerfolie aus Polyester, Polyamid, orientiertem Polypropylen oder Zellglas, einer Barrierschicht aus Aluminiumfolie oder Polyvinylidenchlorid und einer siegelfähigen Schicht aus Polyäthylen Wasser dampfdurchlässigkeit, welche die Erhaltung seines niedrigen Anfangswassergehaltes von 1-2% gewährleistet.

Ausführungen von Vakuum bzw. Gaspackungen sind Siegelrandflachbeutel, Schlauchbeutel, Siegelrandstandbeutel, Seitenfaltenstandbeutel, Finseal-Standbeutel einlagig oder zweilagig mit Aussenbeutel oder Aussenschachtel sowie die Blechdose.

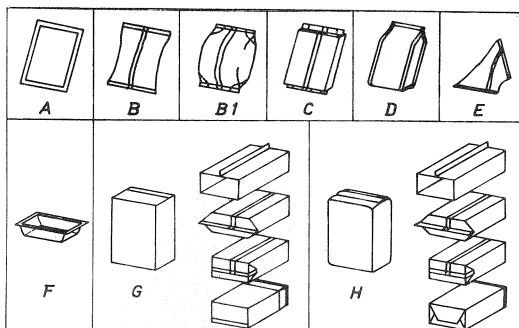


Bild 9. Schemakizze der verschiedenen Beuteltypen. A.- Siegelrandflachbeutel. B.- Schlauchbeutel. B₁- Seitenfaltenschlauchbeutel spez. Variante. C.- Seitenfaltenschlauchbeutel. D.- Siegelrandstandbeutel. G+H.- Finseal-Standbeutelarten mit Aussenschachtel.

Siegelrandflachbeutel und Schlauchbeutel werden auf automatischen Form-Füll- und Verschlussmaschinen unter Verdrängung der Luft mit Schutzgas verarbeitet. Durch 50-100 P/min. Maschinen für Siegelrandstandbeutel, die ebenfalls mit Schutzgas begast gefüllt werden, weisen einen Durchsatz von 45 P/min auf. Der Finseal-Standbeutel wird nach der Evakuierungsmethode verschlossen. Dabei entstehen harte Würfel oder Quader, die zu mehreren in einem Umkarton verkauft werden. Hier erreicht man Durchsätze von 110 P/min.

Doppellagige Finseal-Standbeutel mit Aussenbeutel werden ebenfalls durch Evakuieren von Sauerstoff befreit. Die Packungen bei einem Durchsatz von 80-120 P/min. dicht über dem Kaffeespiegel verschlossen werden.

Hervorzuheben sind schliesslich noch zwei Abfüllverfahren, die unter dem Namen VACUFIN und NEUTRAFILL letzteres ist besonderes in Dänemark sehr verbreitet besonders bekannt geworden sind.



Bild 10. Vacuinpäckung

Die VACUFIN Packung besteht - wie das Bild zeigt - aus einem Finseal-Standbeutel mit Aussenschachtel welche nach der Evakuierungsmethode von Sauerstoff befreit wird. Der maximale Durchsatz hängt vom Maschinentyp ab und liegt zwischen 70 und 120 P/min. Die Füllung der Packung erfolgt unter normaler Atmosphäre, anschliessend gelangen sie in Evakuierkammern und werden darin versiegelt. Hebt man das Vakuum zwischen Evakuierung und Versiegelung durch Einströmlassen von CO₂ auf, entstehen Schutzpackungen.

Das NEUTRAFILL Verfahren stellt eine Weiterentwicklung des vor etwa 12 Jahren in Schweden entwickelten INPRESSO Verfahren dar (8,9). Hierbei wurde der Kaffee erstmals sofort nach dem Rösten in einem geschlossenen Abpacksystem zugeführt und während des Mahlens, Beförderns, Dosierens und Abfüllens sauerstofffrei gehalten. Dies erreichte man durch abwechselndes Evakuieren und Begasens der kleinen Kaffeebunker. Dagegen wird bei

der NEUTRAFILL Methode mit kontinuierlicher Gasspülung gearbeitet, wodurch die Luft im Zuführteil der Dosierorgane für das Füllgut durch Einleiten von CO₂ verdrängt wird.

Ausserdem werden auch die leeren Packungen schon mit neutralem Gas gespült. Nach diesem Verfahren können Schlauchbeutel, Siegelrandflachbeutel, und Siegelrandstandbeutel gefüllt werden. Der Verbrauch an neutralem Gas ist bei dieser Methode überraschend gering. Das Bild 14 zeigt die Beziehung zwischen dem Restsauerstoffgehalt in den Packungen mit dem CO₂ Verbrauch pro Packung bei Abfüllung von gemahlenem Kaffee in Abhängigkeit von der Packungsgrösse nach Buchner (7).

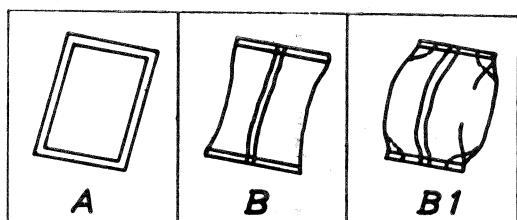


Bild 11. Schemaskizze der Beutelformen fuer das Neutrafillverfahren.

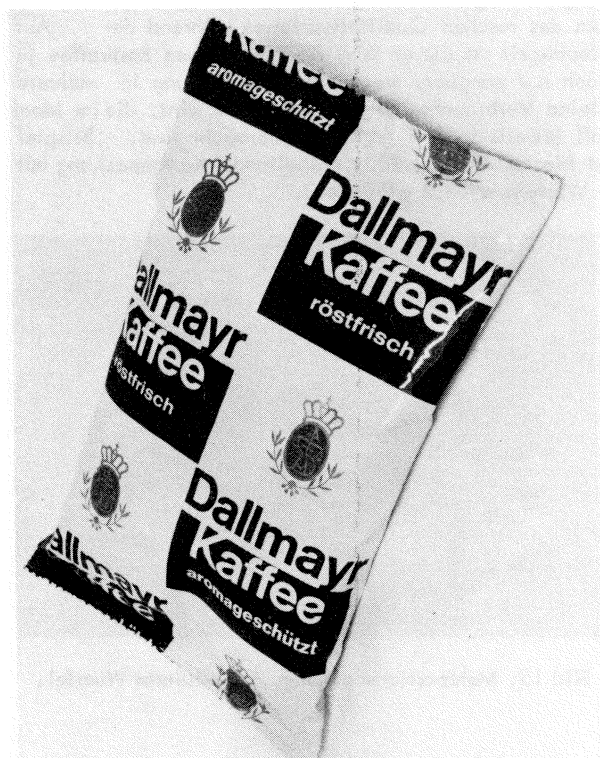


Bild 12. Nach dem Neutrafillverfahren abgefüllte Originalpackung.

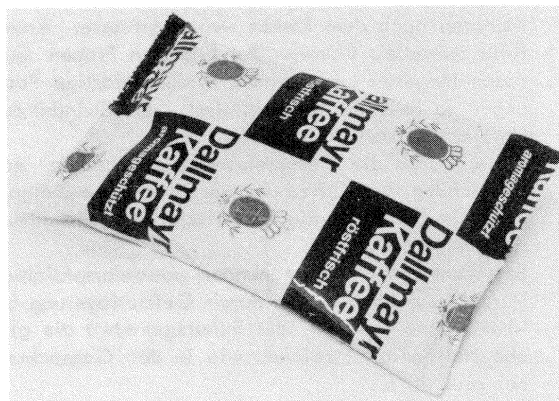


Bild 13. Nach dem Neutrafillverfahren abgefüllte Originalpackungen.

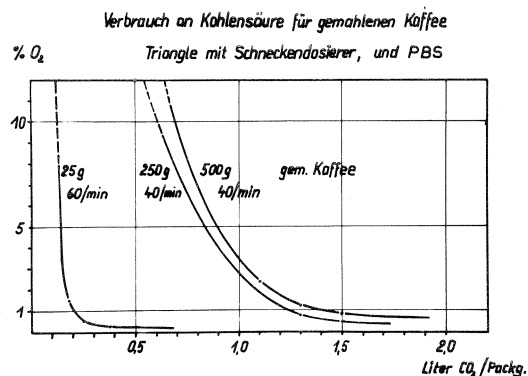


Bild 14. Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und Schutzgasverbrauch beim NEUTRAFILL Verfahren.

25g- 250g- 500g- Packungen

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass Formenänderungen relativ einfach möglich sind, so dass diese Maschinen für wechselnde kleinere Produktionsmengen eingerichtet werden können. Demgegenüber wird man die hochautomatisierten packstoffsparenden Vakuum-Paketieranlagen bevorzugt dort einsetzen, wo gleichbleibende grosse Produktionsmengen rationell zu bewältigen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Wir haben an unserem Institut eine Reihe von Grundlagen für die heutige Technik des Kaffeeverpackens geschaffen. Abschliessend sei deshalb noch auf einige Fragen eingegangen, die uns immer wieder gestellt werden.

- a. Beim sensorischen Vergleich von Kaffeeaufgüssen aus evakuierten Hartpackungen und begasteten Beutelpackungen - mit selbstverständlich identischem Füllgut - fällt das Urteil in etwa den ersten beiden

Monaten nach dem Rösten wegen grösserer Aroma fülle immer zu Gunsten der begasten Proben aus. Nach längeren Lagerzeiten, wofür derartige Pack ungen ja letztlich gedacht sind, verschwindet der Unterschied dann allmählich.

- b. Obwohl sich die Gaschromatographie gerade zur Erforschung des Kaffee-Aromas hervorragend eignet kann sie bis heute die sensorische Qualitätsprüfung nicht ersetzen.
- c. Bei Wahl einer entsprechenden wasserdampfdichten Verpackung könnte man durch Gefrierlagerung bis -18°C ohne Vakuum oder Schutzgas etwa die gleiche Haltbarkeit erreichen wie in der Gaspackung bei plus 20°C .
- d. Der Aufwand, der heutzutage von der Verpackung seit betrieben wird, um die Röstfrische des Kaffees im gemahlene Zustand über lange Zeiträume zu erhalten, ist, wie wir gesehen haben, beträchtlich, wird aber durch das Resultat gerechtfertigt. Bei dieser Sachlage kann man das Problem der Qualitätsentwicklung nach dem Öffnen der Packungen nicht gänzlich übersehen, obwohl es nicht mehr im Haushalt geschieht. Vorweg ist hierzu festzu stellen, dass Kaffeepackungen nach dem Anbruch in den Kühlschrank gehören; jedenfalls bei den Aufbrauchzeiten, wie sie in der Bundesrepublik Deutschland in der Durchschnittsfamilie üblich sind. Was allerdings den Abpacker hauptsächlich interessiert, ist, ob die verschiedenen Abpackverfahren Vakuum oder Schutzgas sowie die unterschiedlichen Packungstypen starrer Behälter oder flexible Packung auch noch einen Einfluss auf die Kaffequalität während der Verbrauchszeit ausüben.

Wir sind speziell diesen Fragen in Zusammenarbeit mit einer Firma für aromatische Verpackungsanlagen nachgegangen. Bei einer vergleichenden Untersuchung der flexiblen Vakuumpackung, der flexiblen Schutzgaspackung und der begasten Blechdose mit PE-Deckel als Zweitverschluss für den Haushalt ergab sich folgendes: Ohne Aufbewahrung im Kühlschrank sollte der Packungsinhalt für gemahlene Kaffee so bemessen sein, dass er etwa innerhalb einer Woche verbraucht wird. Nach dem Öffnen wird in der Vakuumpackung zwangsläufig Luft eingesogen, bei der begasten Weichpackung bleibt dagegen nach dem Öffnen der Gesamtdruck konstant, aus der unter Ueberdruck stehenden Weissblechdose entweicht CO_2 . Die erstgenannte Verpackungsart erfährt also beim Öffnen die intensivste Sauerstoffberührung. Diese Unterschiede werden allerdings schon bei der zweiten Entnahme - in unserer Versuchsreihe einen Tag nach dem Öffnen - aufgehoben, da in allen Packungen die Sauerstoffkonzentration der Luft herrschte. Bei der sensorischen Prüfung nahm in Uebereinstimmung mit unseren früheren Erfahrungen kurz nach dem Öffnen der Inhalt der begasten Blechdose wegen der grösseren Geschmacksfülle den ersten Platz ein, während die Vakuumpackung auf Platz 3 kam. Bei den folgenden sich über 10 Tagen erstreckenden täglichen Verkostungen änderte sich dann allerdings die Reihenfolge zum Nachteil der Dose. Wir

erklären uns damit, dass in dem starren Behälter bei wiederholtem Öffnen das Leervolumen und damit das Sauerstoffangebot bei abnehmender Kaffeemenge zu nehmen. Bei durch Einrollen gut wiederverschliessbaren flexiblen Packungen bleibt demgegenüber nach dem Herausquetschen der Luft das Hohlräumvolumen wenigstens auf den Porenraum des Kaffeepulvers beschränkt. Diese Gegebenheiten lassen sich mit Hilfe der sensorischen Prüfung durchaus nachweisen.

ENTWICKLUNGSTENDENZEN

Der Trend, dass die Distribution über den Frischdienst auf den ganzen Welt weiter zurückgehen wird, scheint sich fortzusetzen. In der BRD, wo der Anteil von unter Schutzmassnahmen abgepacktem Kaffee 1971 beim Haushaltverbrauch 7,5% und bei den Institutionen mit Gemeinschaftsverpflegung 15-20% betrug, zeichnet sich jetzt ein deutlicher Anstieg ab. In Skandinavien befinden sich bereits seit längerem 95% des Kaffees in Frischhaltepackungen. Genauer lässt sich deshalb nicht vor aussagen, weil hier die vielen Einflüssen unterliegende Entwicklung des Verbrauchergeschmacks mithineinspielt. Dies zu erforschen ist jedoch die Aufgabe der Marketingleute, während die Techniker sich nur dazu äussern kann, was im Interesse einer optimalen Qualität des Kaffees angestrebt werden sollte. In der Bundesrepublik Deutschland geht der Trend bei der Haushaltspackung z. B. ganz allgemein zu grösseren Packungseinheiten. Wegen des raschen Qualitätsverlustes während der Aufbrauchzeit ist dieser Weg für gemahlene Röstkaffee jedoch nur gangbar, wenn die Grosspackung in mehrere kleine Verbrauchseinheiten unterteilt wird, die im Idealfall jeweils in 3-4 Tagen aufgebraucht sind. Beispiel ist hierfür die ca. 200g enthaltende Kartonpackung mit 6 Würfeln a 33,3 g (6 Tassen).

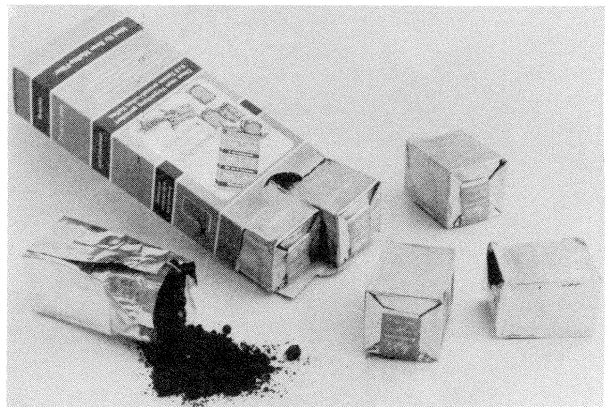


Bild 15. Mehrportionspackung, 6 evakuierte Wuerfel.

Wenn man dieses Prinzip konsequent weiterführt, käme man zwangsläufig zur 1 Tassenportion. Angesichts des grossen Markterfolges des Teeaufgussbeutels eigentlich längst in der Luft liegende Entwicklung. Trotz vielfacher

Ansätze und Patente, hat sich dieser Packungstyp in Europa jedoch keinen bemerkenswerten Markt erobern können. Gründe dafür sind die im Unterschied zu Tee völlig anderen Diffusionsbedingungen für das Aufbrühwasser und die hohe Oxydationsneigung kleinster Kaffeeportionen. Sie müssten einzeln oder höchstens in geringer Zahl zusammengefasst in teure Packstoffe eingesiegelt werden. Ausserdem ist zu bedenken, dass man mit Bestrebungen für die Schnellzubereitung automatisch in Wettbewerb mit dem löslichen Kaffee-Extrakt tritt, der ja längst seinen festen Platz auf dem Markt hat.

LITERATURZITATE

1. RADTKE R., SPRINGER R., MOHR W., HEISS R. Gaschromatographische Analyse der leichtflüchtigen Aromabestandteile. Z. Lebensmittel. Unters. und Forschung (1963), 119, 293-302.
2. RADTKE R., SPRINGER R., MOHR W., Bedeutung der Aromafraktion mittlerer Flüchtigkeit. Z. Lebensmittel Unters. und Forsch. (1965), 128, 321-333.
3. RADTKE R., MOHR W., SPRINGER R., Untersuchung der schwerflüchtigen Aromaverbindungen und der flüchtigen Säuren. Z. Lebensmittel Unters. u. Forsch. (1966), 129, 349-359.
4. KAUFMANN C.W. Recent Advances in Coffee Technology. Food Technol. (1951), 5, 154-159.
5. HEISS R., BUCHNER N. Probleme bei der Verpackung von Röstkaffee in Vakuum- und Gaspackungen aus Folien hoher Gasdichtigkeit. Verpackungs Rdsch. (1963), techn., wiss. Beilage 67-74.
6. DUERICHEN K., HEISS R., Physikalische Ueberlegungen zur Verpackungen von Röstkaffee in Weichpackungen. Verpackungs Rdsch. (1970), 21, techn., wiss. Beilage, 35-41.
7. BUCHNER N., Maschinelles Verpacken von Kaffee Methoden und Materialien. KTM (1971), XXI, 4-9
8. BUCHNER N., DOMKE K., Neues Verfahren zur Herstellung sauerstoffarmer Weichverpackungen. Neue Verpackung (1969), 22, 75-80.
9. Anon., INPRESSO, Vakkumgasverpackungsmethode für gemahlene Kaffee oder andere pulverige Lebensmittel in einem völlig geschlossenen System KTM (1963), XIII, 46-48.

RADTKE R., Revue sur l'état actuel des techniques d'emballage pour le café torréfié, en particulier du point de vue de la rétention de l'arôme. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

L'arôme, qui constitue la caractéristique la plus importante du café torréfié est extrêmement sensible à l'oxygène. Pour minimiser les effets dus à l'oxydation on peut consommer les cafés torréfiés, pendant les 7 à 9 jours suivants à la torréfaction, ou les protéger par des emballages spéciaux. Ces deux techniques s'emploient aujourd'hui en peu partout. Dans le premier cas l'emballage sert pour offrir les cafés en portions et pour la publicité. Dans le deuxième cas l'emballage doit surtout

servir pour protéger les cafés torréfiés de l'oxydation et assurer sa conservation pendant au moins 6 mois. Les conditions sont alors le remplissage en exclusion d'oxygène et l'emploi de matériaux d'emballage et de fermetures, imperméables à l'oxygène. Cependant l'emballage du café torréfié frais se complique par le développement des quantités appréciables de CO₂. On discute comment peut-on résoudre ces problèmes du point de vue technique sur la base des considérations physiques.

RADTKE R., Estado actual de la técnica de empaque de café tostado en relación a la retención del aroma. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés Bogotá 4-9 juin 1973.

El aroma, el cual es la característica de calidad más importante del café tostado, es extremadamente sensible al oxígeno. Por esta razón, por ejemplo, el café tostado debería ser utilizado en un término de 7 - 9 días después de tostado, o sino debe ser empaquetado bajo condiciones especiales de protección. Ambas técnicas son actualmente utilizadas mundialmente. En el primer caso, el empaque sirve para porcionar el café y para la publicidad del mismo. En el otro caso, el empaque debe evitar la influencia del oxígeno en el café, para obtener una conservación de mínimo 6 meses. Condición para esto, es el empaque libre de oxígeno y el uso de empaques y cierres herméticos. El empaque de café tostado fresco, se ve dificultado por el desarrollo de cantidades considerables de CO₂. La manera de solucionar todos estos problemas, es discutida en base a las condiciones físicas.

RADTKE R., General View on the Actual State of Coffee Packing Techniques with special regard to flavour retention. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Flavour which is the most important criterion of roasted coffee is extremely sensitive to oxygen. For this reason ground coffee should be consumed within 7 - 9 days after roasting, otherwise it must be packaged under special protective measures. Today both techniques are practiced in the world. In the first case, the main function of packaging is portioning and advertising. In the second case, its function is to avoid influence of oxygen on roasted coffee, and as a result of this, prolonging shelf life to at least 6 months. Prior conditions for attaining this are an oxygen free filling, the use of packaging materials with low oxygen permeability and oxygen-tight seals. The packaging of freshly roasted coffee however, is complicated by the generation of remarkable amounts of carbon dioxide. The technical solution of all these problems is discussed on the basis of physical conditions.

RADTKE R., Ueberblick über den heutigen Stand der Verpackungstechnik für Röstkaffee unter besonderer Berücksichtigung der Aromaerhaltung. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973

Das Aroma, welches das wichtigste Qualitätsmerkmal des Röstkaffees darstellt, ist ausserordentlich sauerstoffempfindlich. Aus diesem Grunde, sollte z.B. gemahlener Kaffee innerhalb 7-9 Tagen nach dem Rösten verbraucht sein oder er muss unter besonderen Schutzmassnahmen abgepackt werden. Beide Techniken werden heute auf der Welt praktiziert. Im ersten Fall dient die Verpackung hauptsächlich der Portionierung und der Werbung. Im anderen Fall soll durch die Verpackung der Sauerstoffeinfluss auf den Röstkaffee vermieden werden, um eine Haltbarkeit von mindestens 6 Monaten zu erreichen. Voraussetzung hierfür sind sauerstofffreies Abfüllen, Verwendung sauerstoffdichter Packstoffe und sauerstoffdichte Verschlüsse. Das Abpacken frisch gerösteten Kaffee wird weiterhin durch die Entwicklung beachtlicher Mengen von CO₂ kompliziert. Wie alle diese Probleme technisch zu lösen sind, wird auf der Basis der physikalischen Voraussetzungen diskutiert.

DISKUSSION

B. MARTINEZ V.: En los procesos de empacar al vacío o inyectando gases inertes, se evacúan y expelen los elementos volátiles que se producen en el tostado, los cuales constituyen el aroma y el sabor del café. Es importante considerar esto?

R. RADTKE: Ja, das haben wir selber studiert. Ich bin mir nicht ganz sicher, ob ich Ihre Frage richtig verstanden habe, aber ich glaube Sie wollten die Befürchtung zum Ausdruck bringen, dass durch die Vergasung Aromastoffe sozusagen weggefegt werden könnten vom Kaffee. Das ist eben gerade nicht der Fall, weil der Kaffee selbst ja nun nicht in einem Wirbel von Gas durchgespült wird, sondern er wird meistens in geschlossenen Systemen der Abpackstation zugeführt und dann wird sofort alles gasdicht abgeschlossen, so dass für Aromaverluste nicht viel Spielraum bleibt. Man muss natürlich immer gewisse Zugeständnisse bei diesen Packungs-

arten gegenüber dem ganz frisch gemahlene Kaffee machen. Aber etwas stärker wirken diese Dinge bei der Vakuum-Hartpackung aus, man muss verhältnismässig heftig evakuieren, um auf die geringen notwendigen Sauerstoffteile zu kommen und hierbei kommt es tatsächlich zu gewissen Aromaverlusten in der Aromaspitze.

I.F. CARRILLO: Sería interesante conocer, si ensayan tipos de recubrimiento de celofán (por la cara que está en contacto directo con el producto) tales como las cas nitrocelulósicas, P.V.C., cloruro de polivinilodano, aditivos y suavizantes, su comportamiento en cuanto a contaminación de sabor, olor y toxicidad. En la misma forma que se aclaró para el polietileno.

R. RADTKE: Was die Geschmacksneutralität oder gar Stoffübergang aus diesen Kunststoffen betrifft, so gibt es hier eindeutige Regelungen. Das schliesst natürlich nicht aus, dass es Waschküchenbetriebe hat, die schlechte Kunststoffe machen und vielleicht durch ein Preisdumping auf den Markt kommen. Das ist was wir auch immer zu kämpfen haben. Aber es liegen im Grunde genommen durch das Lebensmittelgesetz und seine Verordnungen und in meinem Land durch das Bundesgesundheitsamt und in Amerika durch die Food and Drug Administration und ich nehme auch an, dass Frankreich eine entsprechende Institution hat, genaue Richtlinien vorschreibt, wie diese Kunststoffe beschaffen sein müssen. Dann gibt es den berühmten Paragraphen 4B5 im deutschen Lebensmittelgesetz, dass Fremdstoffe gesundheitlich unschädlich sein müssen und nur in technischen unvermeidbaren Mengen auf ein Füllgut übergehen dürfen und es hat sich in meinem Land auch eigentlich eingespielt, dass alle diese Dinge wirklich, es sei denn es komme ein kleiner Anfänger auf den Markt und kennt sich noch nicht so aus in dem Dschungel, aber alle diese eingehalten werden und die Packstoffhersteller müssen sich auch verpflichten entsprechend den Empfehlungen des Bundesgesundheitsamts Material zu liefern.

COMPARISON OF CHANGES IN ROASTED COFFEE BEANS IN PRESSURIZED OXYGEN FREE vs ATMOSPHERIC ROASTERS

M. Sivetz
Chemical Engineer and Coffee Consultant
3635 NW Elmwood Drive
Corvallis, Oregon 97330, U.S.A.



Michen Sivetz

INTRODUCTION

A third of world coffee production, almost 20 million bags (60 Kg), is of the Robusta botanical variety, and most of it comes from the African continent with Indonesia exporting 2 million bags per year of exceptionally low grade product. The U.S.A. imports a bit over 7 million bags per year Robusta as does Europe. In the 1950's Robusta coffee beans were mostly used for instant coffee manufacture. In the 1960's Robusta beans are being heavily used in roast and ground coffee retail sales both in the U.S.A. and Europe. The portion of Robusta type coffees used in commercial sales of R & G coffee brand blends has been growing rapidly over the past 15 years. Robusta coffee beverages give a very disagreeable taste and aroma compared to mild Arabica coffees. Hence, Robusta green beans have sold for up to 10¢/lb. cheaper than Brazilians and as much as 20¢/lb. cheaper than mild Colombians. Traditionally Indonesian Robusta beans have sold for the lowest prices since they have had the worst tasted. Commercial roasters both in the U.S.A. and Europe are currently press-

ure roasting and fast roasting these poor tasting Robusta coffees to improve their taste and soluble yields, as well as to benefit from the lower prices of these beans. These operations have been growing over the past decade especially, and with the current development of a continuous nitrogen (no oxygen) gas fluidized pressure roaster for such coffee beans, the need to document rigorous examination of these beans is in order.

RECENT BACKGROUND ON COFFEE BEAN ROASTING MACHINES

1. In 1958, Lurgi in Frankfurt, Germany offered and sold a batch hot air fluidized type roaster for coffee beans (and cereals) which gave a fast 3 minute roast. The batch capacity was only 1 bag (60 Kg) and its rate was 1 ton per hour. Coffee taste was upgraded and beans were uniformly roasted due to better rates of heat transfer. Less "shrinkage" or weight loss, for given roast color was found. Fast, 2 minute, fluidizing cooling helped reduce aroma losses. Figure 1.

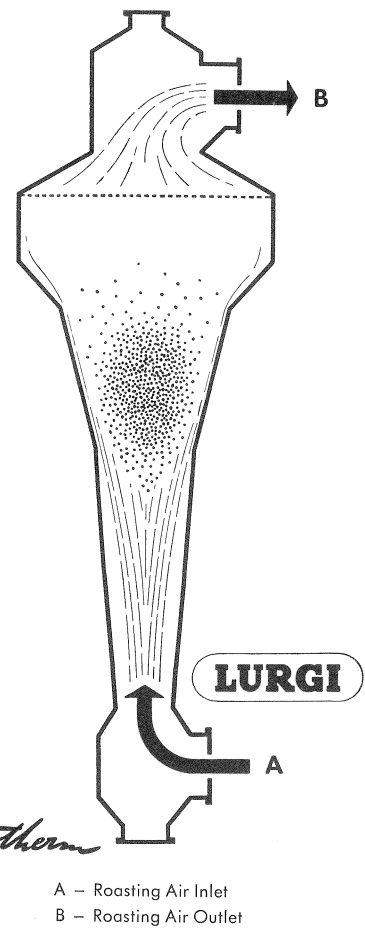
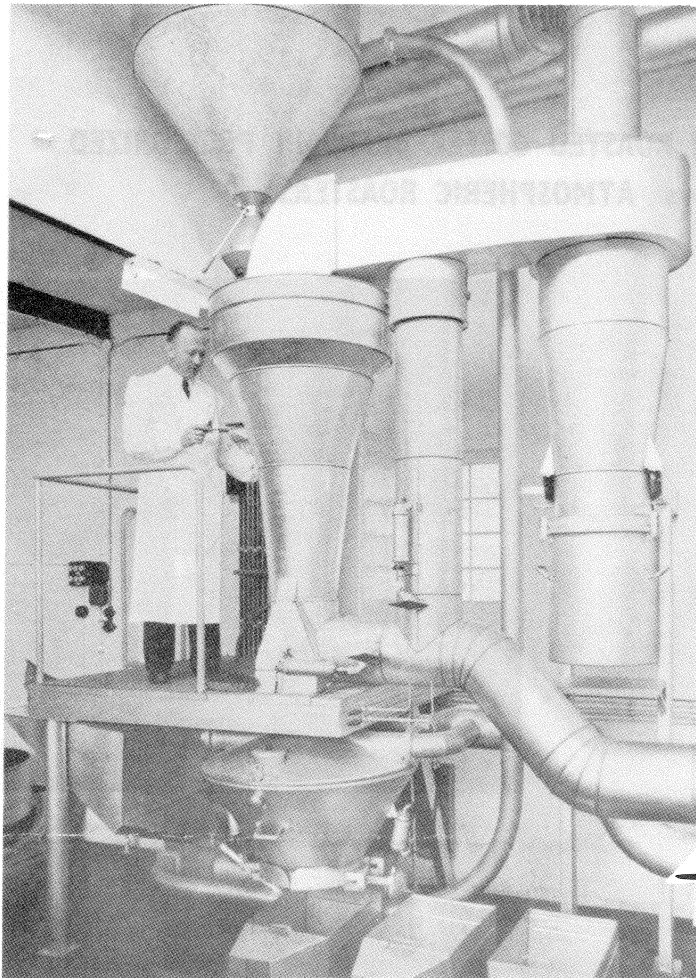
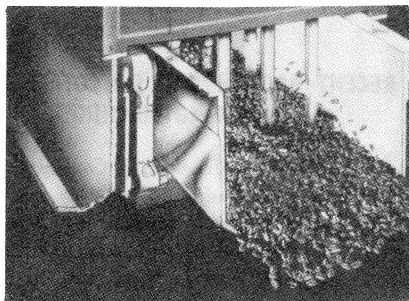


FIGURE 1

II. In 1965, Wolverine Corp. in Cambridge, Mass., U.S.A. offered and sold a continuous hot air fluidized

conveyor type coffee bean roaster JETZONE. Figure 2.



JETZONE® COFFEE ROASTER

SEPTEMBER, 1965

WOLVERINE EQUIPMENT COMPANY
745 Concord Avenue, Cambridge, Mass. 02138

FIGURE 2

The flavour improvement and shrinkage advantages were similar to the Lurgi unit.

III. In 1960, Elcalor A.G. of Aarau, Switzerland offered and sold a 1 bag (60 Kg) batch pressure roaster

for coffee beans. A number of these units are still in use in Norway, Denmark, the U.K. and elsewhere. Fig. 3 shows the rotating steel sphere (cast iron), and its two shaft bearings inside of a housing and its control console. External firing of the steel sphere called for heat transfer through the steel.

ALCALOR BATCH PRESSURE ROASTER

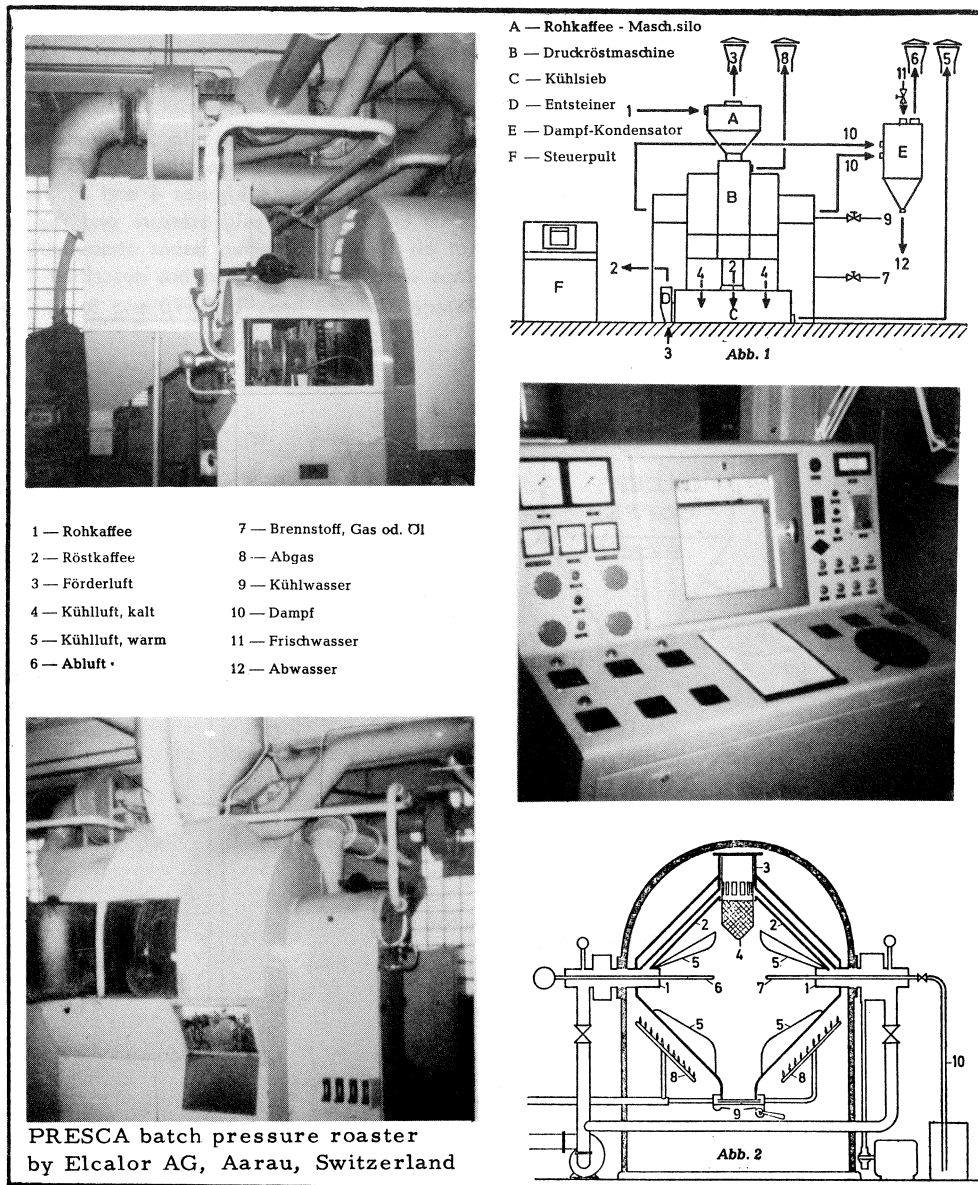


FIGURE 3

Agitation of the beans was from the rotary motion of the sphere. Air with 20% oxygen was left in the sealed sphere when the cycle started and pressure is developed

by the water evaporating from the coffee beans. Timing is done by experience since beans cannot be sampled during roasting. A recording controller strip chart termi

nates the roast cycle at the preset temperature and the acid wet gases are blown to a cyclone to collect chaff. The wet and cyclic nature of the operation causes corrosion and subsequent maintenance. Up to 5 times atmospheric pressure is obtained, and over which there is small control. This pressure exists only in the last minute of a 20 minute roast, and the pressure is achieved largely from the water vapor and residual nitrogen/oxygen of original air.

IV. In the period 1965 to 1968, H.L. Smith Jr. sold built and installed two batch commercial fluidized pressure roasters using nitrogen atmosphere at the Wilkins Coffee Co. in Landover, Md. U.S.A. and have been operated until recently by the new owners A & P super markets. Each pressure roaster produced 5,000 pounds per hour roasted coffee beans (2 tons/hour) and Robustas were used. Corrosion problems encouraged H.L. Smith Jr. to make this system continuous operating.

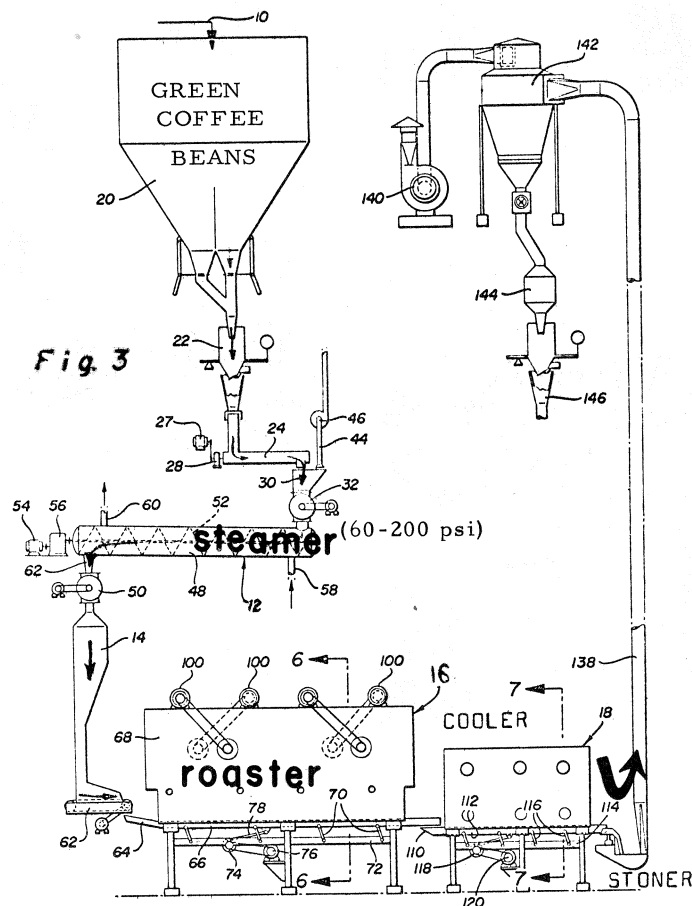
V. In the period 1962 to the present, General Foods Corp. in the U.S.A. has evolved a series of US patents

based on steam pressure roasting of coffee beans.

1. 3,088,825 - 7 May 1963 H.H. Topalian & V. Luding ton (superheated).
2. 3,106,470 - 8 Oct. 1963 C.H. Spotholz (2 & 3 stage steam roasting)
3. 3,589,911 - 29 June 1971 H.H. Friedman (no oxygen 1,000 psig steam)
4. 3,509,912 - 29 June 1971 I.L. Adler & A.H. Feldbrugge (fluid bed in air).

NOTE : The Borden Co. has a batch steam roasting patent for coffee about 1955.

VI. In 1966, Hills Bros. in San Francisco, California, U.S.A. developed a two stage coffee bean roasting process as illustrated in Figures 4 and 5. The 1st stage was steam at 60 to 200 psig pressure and the 2nd stage was hot air fluidizing coffee beans atmospheric pressure. Both steps were continuous and are described in Canadian Patent 834,093 Feb. 10/1970 and Br. 1,186,604.



HILLS BROS. COFFEE Canadian Patent No. 834,093
Feb. 10, 1970

5

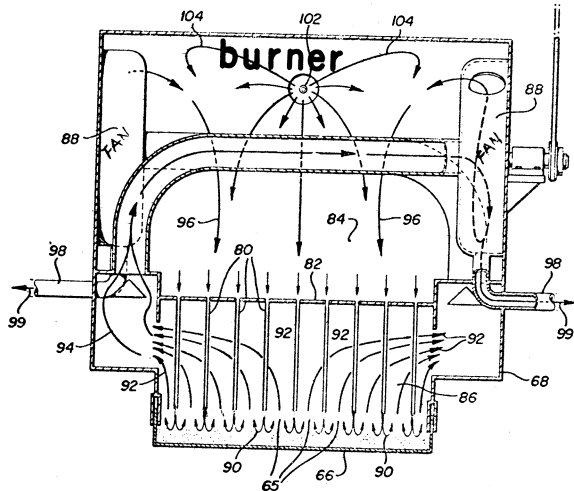


Fig. 6

2nd STEP

FLUIDIZED ROASTING with hot gases

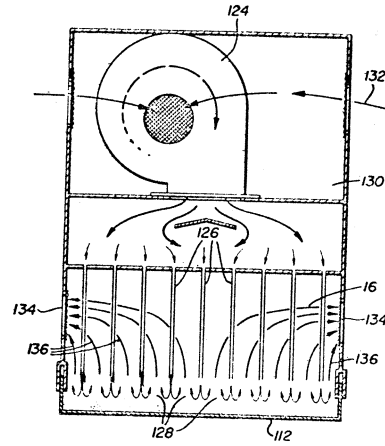


Fig. 7

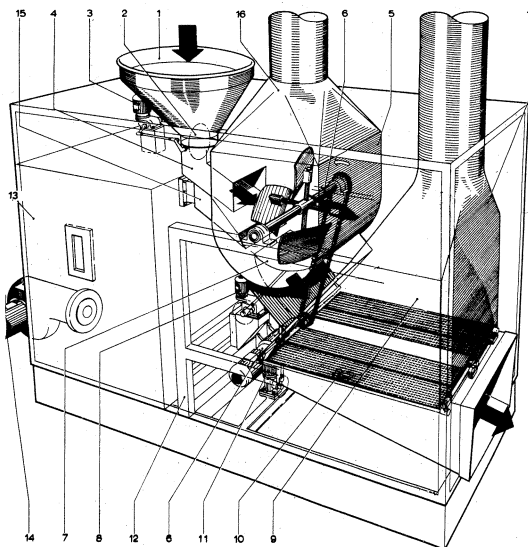
HILLS BROS. COFFEE Canadian Patent Feb. 10, 1970 No. 834,093.
also see British " 1,186,604.

VII. In Sept. 1971, F. Gotthot in Mülheim-Ruhr in Germany received U.S. Patent 3.608.202 for his Rapid Nova hot air atmospheric batch roaster design in mixed in a hot air steam. The traditional perforated cylinder

der is stationary. A 4 to 5 minute roast with markedly hot gas temperatures like 160 to 180°C are used. See Figure 6.

6

- 1 feed hopper
- 2 feed hopper outlet
- 3 motor actuator for feed hopper outlet flap
- 4 feed connection
- 5 roasting chamber
- 6 stirrer with drive
- 7 roasting chamber outlet
- 8 motor actuator for roasting chamber outlet flap
- 9 cooling chamber
- 10 cooling chamber bottom and outlet
- 11 motor actuator for cooling chamber outlet flap
- 12 framework
- 13 oven
- 14 blower burner
- 15 hot air duct
- 16 suction, roasting
- 17 suction, cooling



U.S. PATENT No. 3,608,202
28 Sept. 1971

RAPIDO-NOVA Röstmaschine **GOTTHOT G.M.B.H. - 433 MÜLHEIM-RUHR**

VIII. In 1972, H.L. Smith Jr. of Richmond, Va. USA demonstrated his continuous nitrogen pressurized fluid bed coffee bean roaster in 5 minutes roasts.

8

PATENTED OCT 26 1971

3,615,668

SHEET 2 OF 3

SMITHERN PRESSURE ROASTING EQUIPMENT USED IN THESE TESTS

Details are described in U.S. patent 3,615,688 of Oct. 26, 1971. Figure 7 shows the coffee bean and recirculatory hot gas flowsheet.

7

PATENTED OCT 26 1971

3,615,668

SHEET 1 OF 3

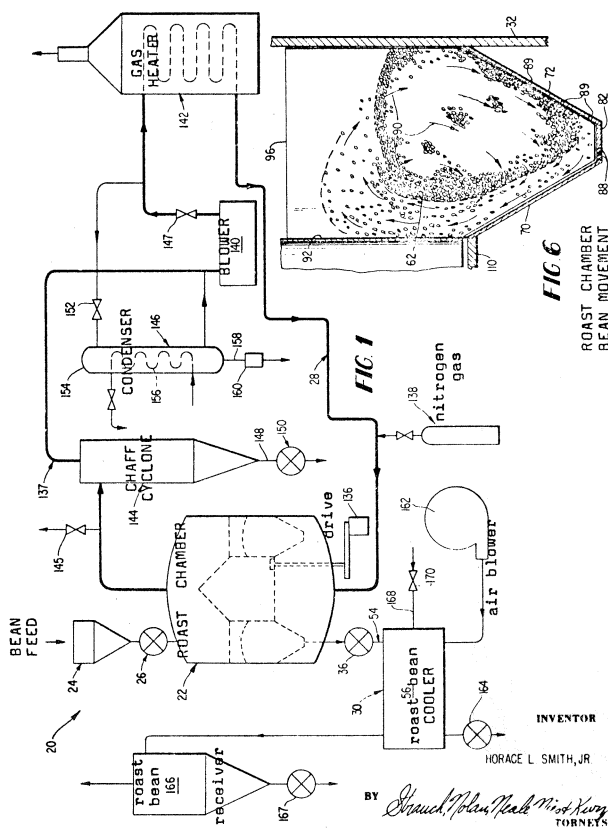


Figure 8 shows the details of the indexed roasting compartment that is rotating.

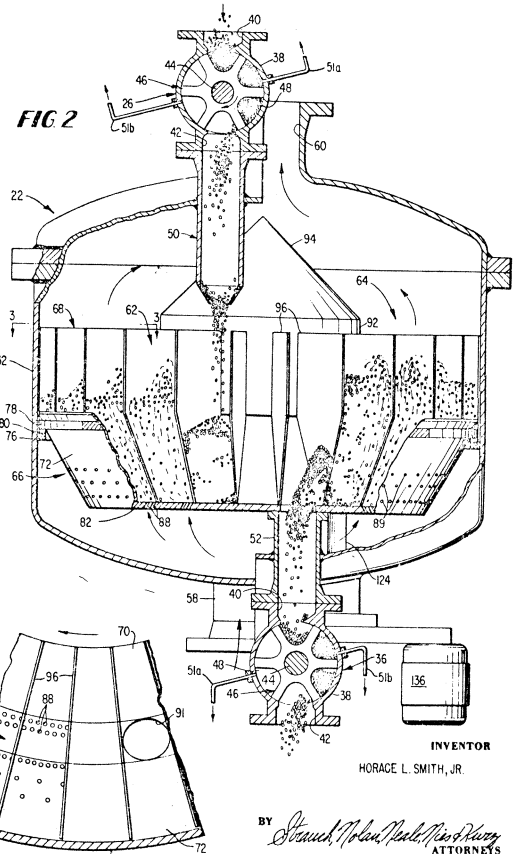
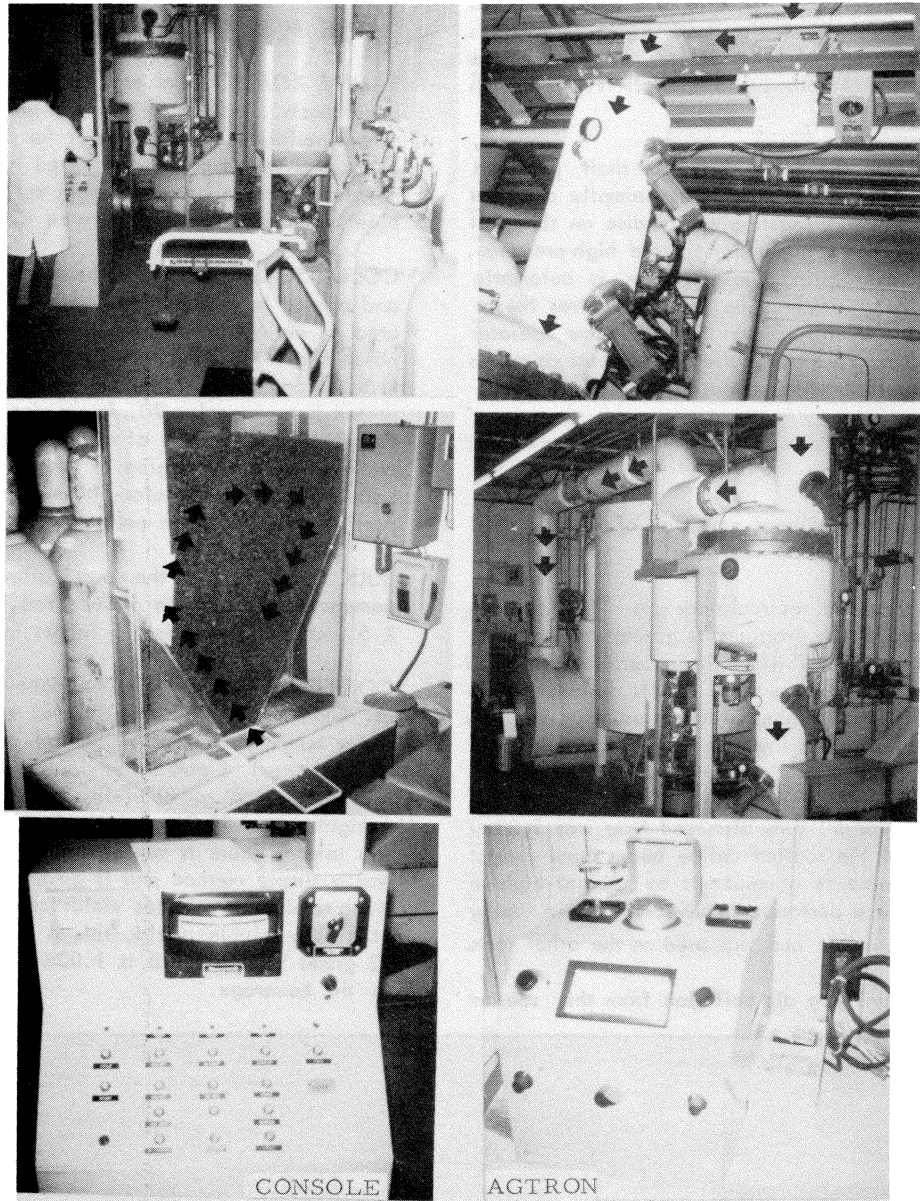


Figure 9 shows photographs of the actual 360 pounds per hour pilot plant in operation. The piping and vessels are of carbon steel and are designed for 150 psig working pressure, and 440°F nitrogen gas temperatures according to A.S.M.E. code. Working pressure is simply set from a nitrogen gas pressure regulator. The internal recirculatory nitrogen, carbon dioxide and water gases are heated from an externally fired burner (heat exchanger) and inside gas recirculatory temperatures are automatically controlled to $\pm 1^\circ\text{F}$. In the bean roasting compartments, hot gases are sparged through tiny orifices in plates of the 16 sectored compartments. The jetting gases create bean movement and turbulence, hence good heat transfer. For example, the gases entering the bean compartment may be 422°F and may leave at 395°F, depending on coffee bean properties and degree of roast color. The recirculatory gas flow, at stay 80 psig, is 3,000 to 4,000 cfm. There is a 1,5 to 2,0 psig pressure differential across the 40HP 3600 rpm Spencer turbine blower. The hot gas jetting levitates part of the beans, but gives all the beans a recirculatory action within the compartment.

9

FIGURE 9 SMITHERM CONTINUOUS PRESSURE ROASTER



The moisture evolved from the coffee beans becomes dry steam. The moisture is continually removed from the recirculatory hot gases from a small outflow past a water cooled condenser after the Spencer blower. The condensate is collected at a rate of 300 ml per minute via a conventional steam-condensate trap. The condensate has a strong acetic odor combined with a greenish and normal roast coffee odor. The light green color changes in 10 to 15 minutes to whitish cloudy and then to stringy black tar fibers. Later on the distillate assumes a clear tea color. It has a titratable acidity of 0,067 normal (with phenolphthalein color indicator) when Congo Robusta were being roasted.

There are 16 sectored roast compartment on a circle perimeter.

Two pounds of green coffee beans are weighed into each compartment, each 20 seconds, which is six pounds beans per minute. The circular movement of the compartments occurs at 20 second intervals in this case.

Green coffee beans enter the rotary chamber via a pair of isolation valves, and roast coffee beans leave the rotary chamber at a different point also via a pair of isolation valves. The inlet "leg" is evacuated of air and nitrogen gas is replaced. The outlet "leg" of beans is

evacuated of nitrogen, and air is replaced. The hot gases leaving the roasting "merry-go-round" pass through a chaff cyclone collector, which also discharges chaff via a pair of double valves. A fine mesh strainer in the main line of gas flow keeps any particulate matter from returning to the Spencer blower, and chaff is collected in a manageable form.

The hot gases bring the coffee beans to their pyrolysis temperature and then discharges them promptly and systematically. A pressure bursting safety disc on the roasting vessel will relieve any unanticipated high pressures. The bean feeding, roasting and discharge is automatic and is mechanically simple. The roaster requires the services of only one operator, part time. The same operator takes all operating data and coffee bean roast colors on the Agtron light reflectance meter.

Roasting occurs in the absence of oxygen, hence no oxidation occurs.

Absence of oxygen eliminates corrosion of the mild steel construction.

Bean residence time and recirculatory gas temperatures are easily controlled by instruments giving the roasting process considerable flexibility. The gas pressures selected for use are governed by the taste results desired from specific coffee beans. Higher pressures usually give more acid tasting coffees, and the effect of pressure is small below 5 atmospheres.

Time of roasting for all runs discussed here was 5,33 minutes. Cooling of the roasted coffee beans done promptly upon their release to atmospheric by ambient high velocity air flow on a perforated conveyor. Water spray cooling is also possible and was used on the other tests.

There is substantially no air pollution from this roaster

system, and cheaper fuels like oils, instead of gas, can be used. Also chaff is obtained in a less fluffy form.

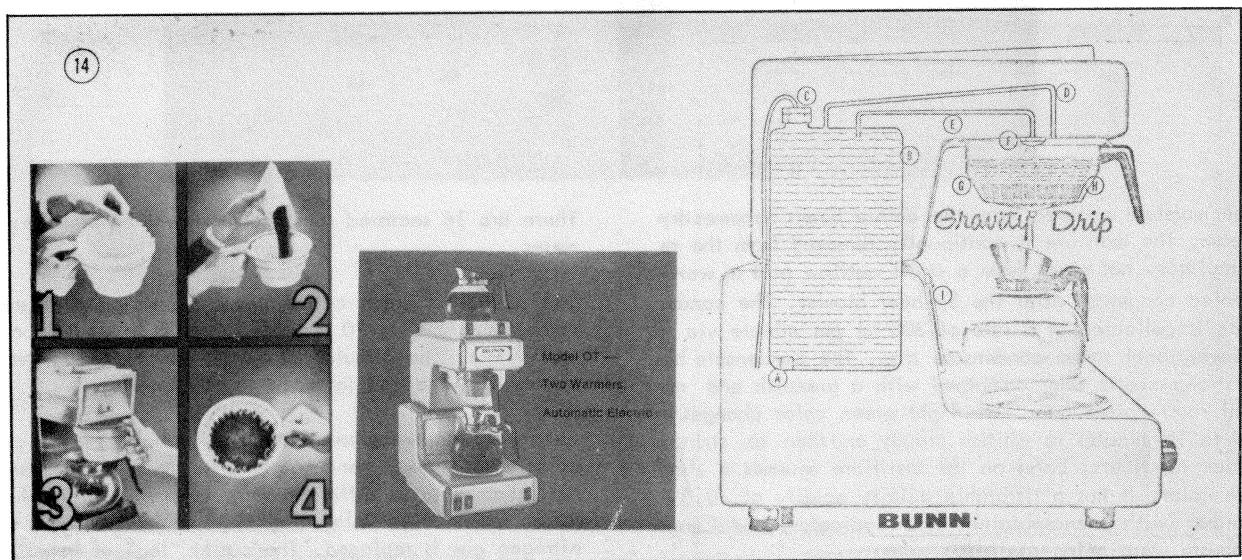
TEST EQUIPMENT , PROCEDURES AND METHODS

SAMPLE ROASTER: For atmospheric conventional coffee bean roasts. This was a standard gas fired Jobez Burns rotary perforated steel cylinder for 100 grams of coffee beans and which gave the desired roasts in 10 to 20 minutes. Roasted beans were promptly cooled with ambient air suction on a perforated tray.

COLOR SCALE : The roast beans were finely ground and placed in a glass cup. Light reflectance was measured on an Agtron meter Model M-400-A made by Magnuson Engr. 1010 Timothy Dr., San José, California, U.S.A. and as shown in Figure 8. In the graphs presented here, a color 20, for reader orientation is a French roast just short of oil release on the bean surface and similar to the degree of roast used in many instant coffee processes. A color 50 to 55 is on the lightest part of the roast bean palatable range. See Figure 9.

BULK DENSITY : of the roast coffee beans was made by compacting beans with a wood rod in a graduate about 2,5 inches diameter by 16 inches high.

COFFEE BEVERAGE PREPARATION was made on a model OT Bunn paper filter type brewer with automated feed water temperature (205°F) control and water flow control (2,6 minutes). Eighteen hundred grams of hot water were sprayed over 90 grams of finely ground roast coffee (weight ratio: 20/1). This method of soluble extraction was used because it was standard brewing equipment it was a simple method and it gave reproducible and practical results for solubles yields comparisons. For example at a 20% solubles yield, this is 18 grams solubles, and 72 grams insolubles. It is 1.00% solubles concentration in the beverage.



SOLUBLE SOLIDS : in the prepared coffee beverage was measured by a direct reading temperature compensated glass hydrometer from Geo. Fuchs & Sons. These solids

by hydrometer were checked at times vs. oven solids for confirmation.

Para foto-offset

10

HOJA PARA RESUMEN - FEUILLE POUR RESUME
 BLATT FUER ZUSAMMENFASSUNG - SHEET FOR ABSTRACTS

Direct Reading Coffee Hydrometer

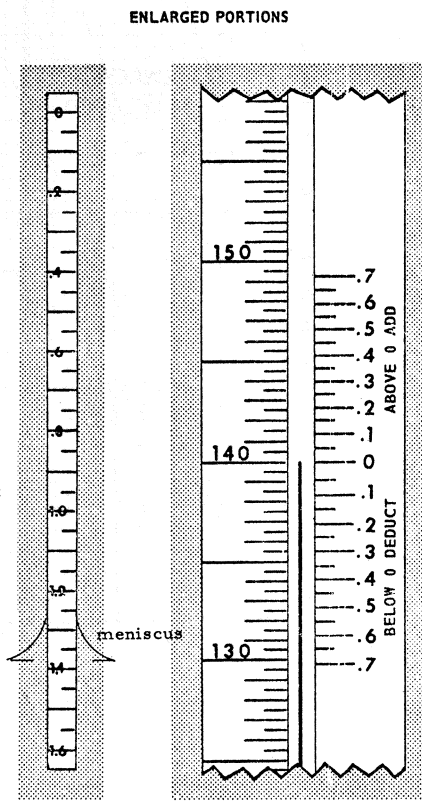
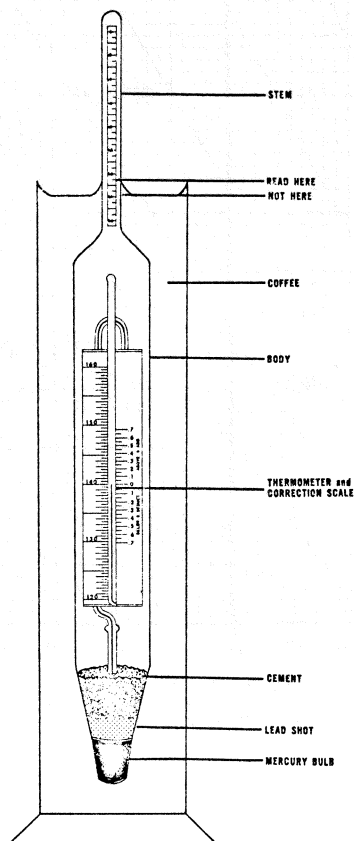
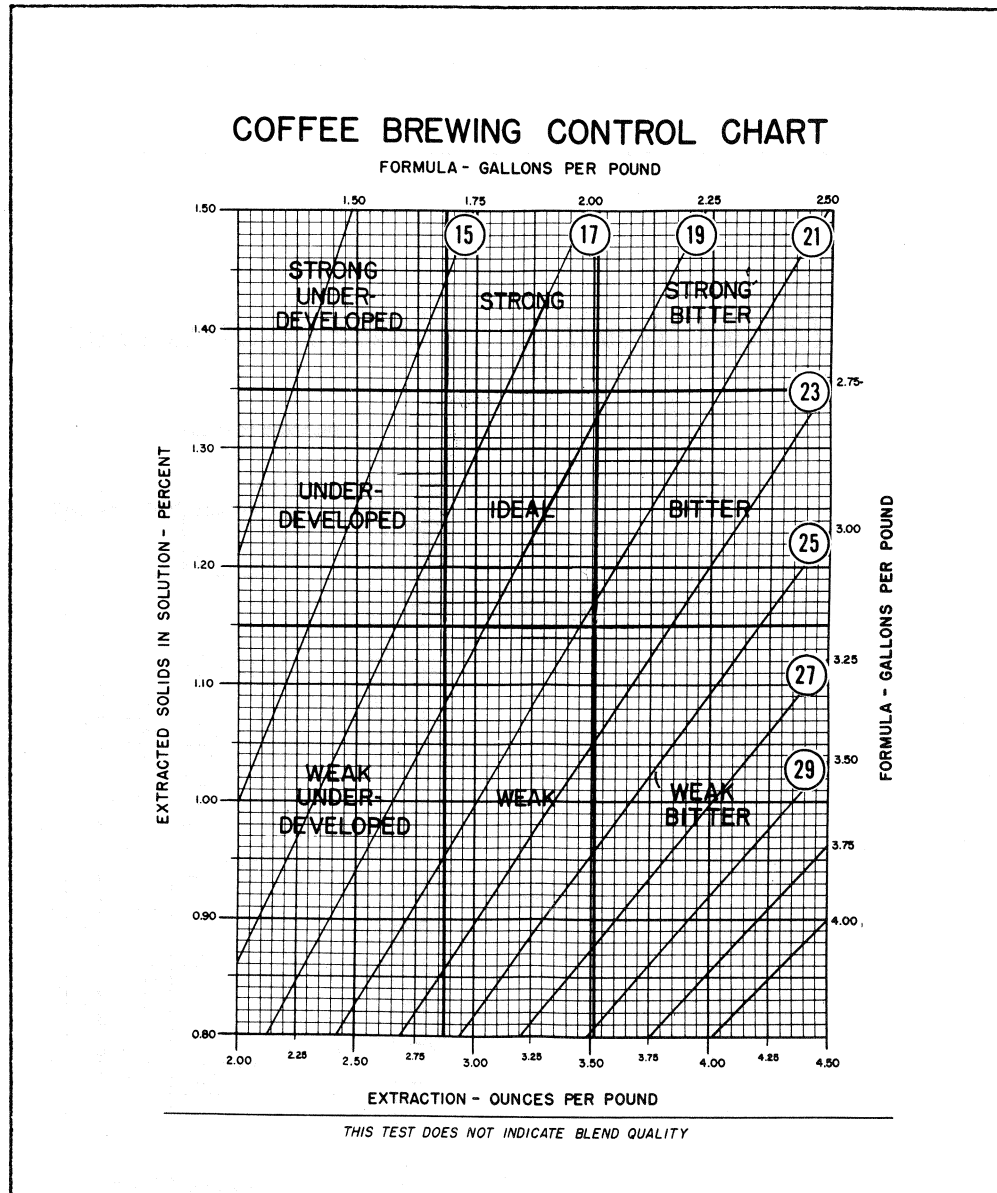


Fig. 2 - STEM

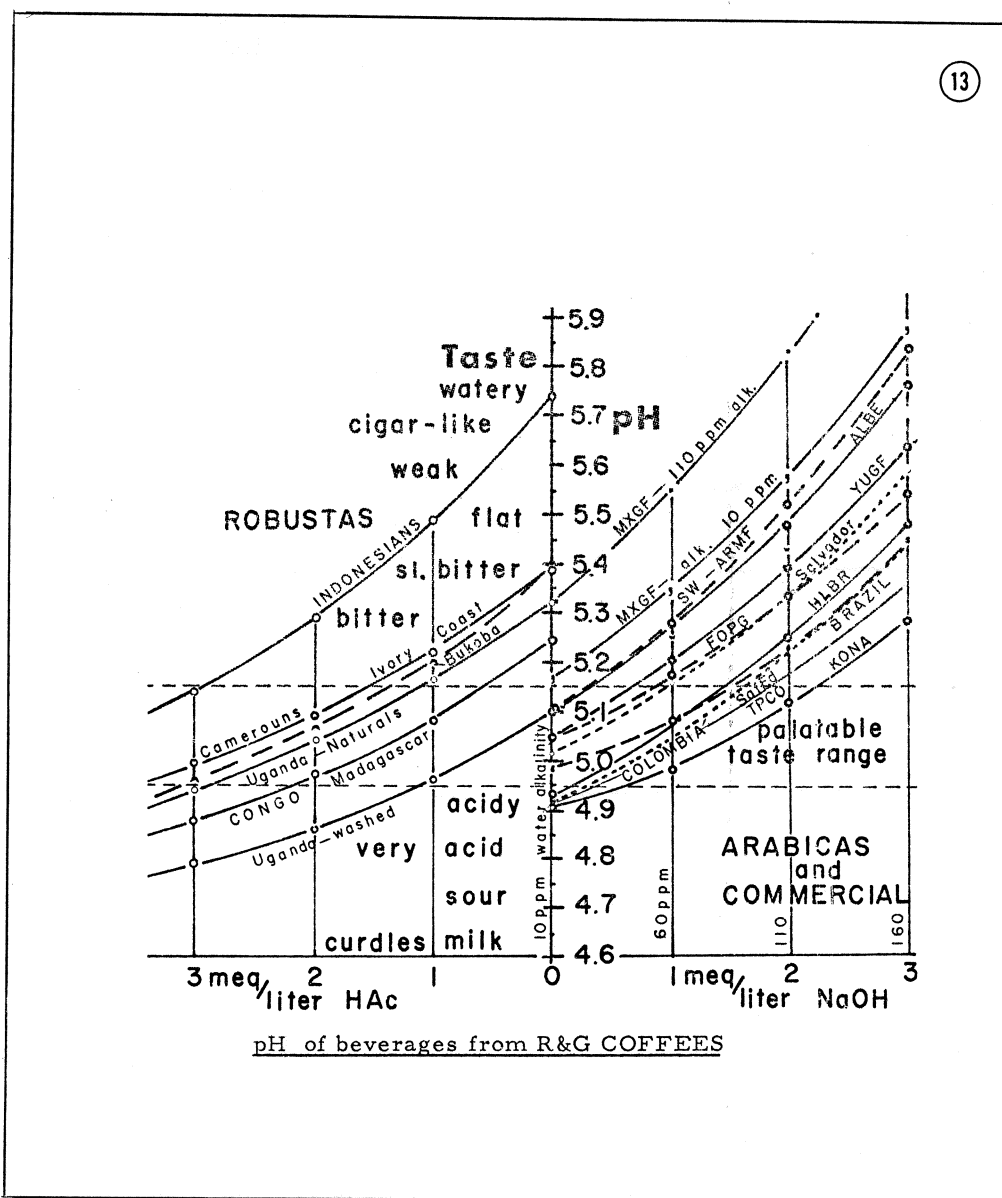
Fig. 3 - THERMOMETER and CORRECTION SCALE

HOJA PARA RESUMEN - FEUILLE POUR RESUME
BLATT FUER ZUSAMMENFASSUNG - SHEET FOR ABSTRACTS



GRANULATIONS : of roast coffee beans were made on the "fine" setting of the American Duplex (Louisville, Ky., U.S.A.) grinder Model 480 with burr discs. Analyses of granules were comparable to U.S. Std. fine grind.

pH OF BEVERAGES (ACIDITY): were made at room temperature with a Leeds & Northrup instrument Model 7405 with expanded scale calibrated against buffer solutions at pH 5.00.



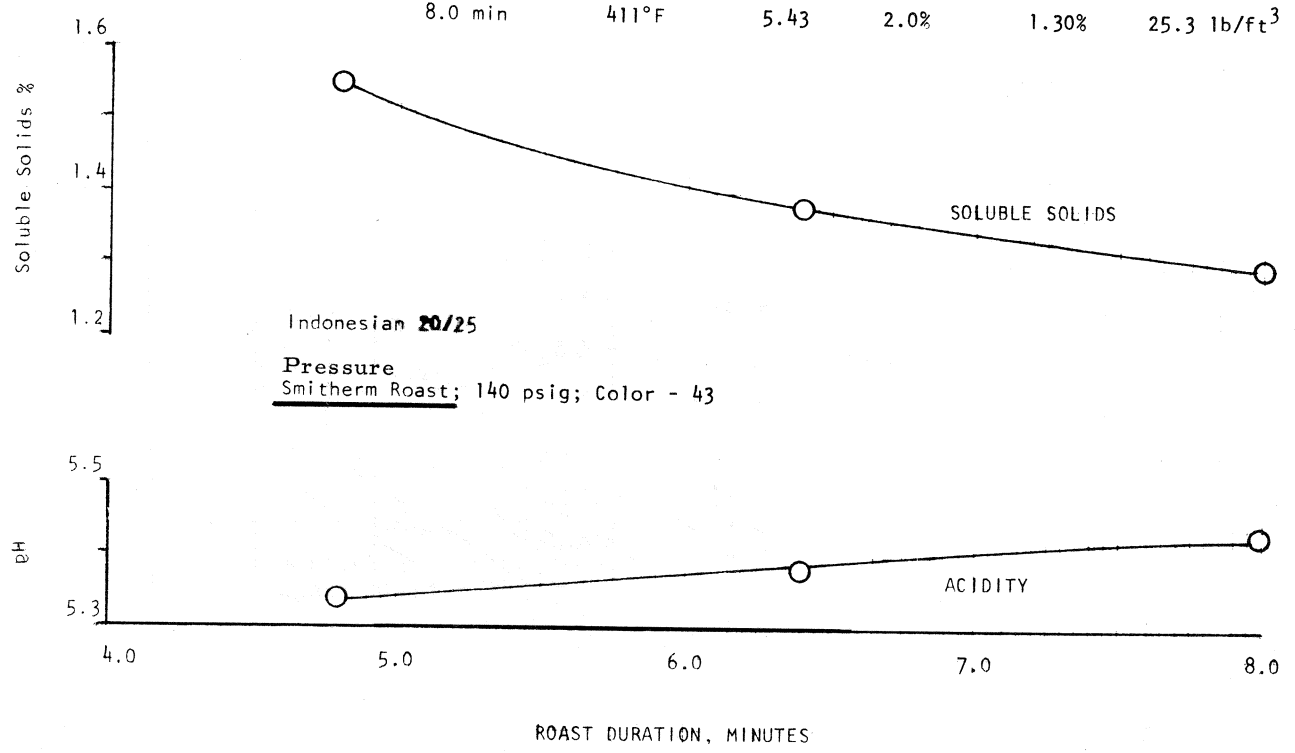
TASTE AND AROMA EVALUATIONS : were made by M. Sivetz and other professional coffee buyers and tasters employed by Major U.S. and European roaster firms.

DURATION OF ROASTING OPERATIONS: Test runs on

the coffee beans from 7 different origins were made with no less than 1-60 Kg bag and usually 3 or more bags. In some cases 50 bags were run of a given type coffee or blend.

FIGURE 12 INFLUENCE OF ROAST DURATION on Coffee beans roasted to selected color: pH, solubles and bean density

Roast Time	Roast Temp.	pH	Residual Moisture	Soluble Solids	Bulk Density
4.8 min.	440°F	5.34	2.2%	1.55%	23.3 lb/ft ³
6.4 min.	423°F	5.38	2.1%	1.38%	24.6 lb/ft ³
8.0 min	411°F	5.43	2.0%	1.30%	25.3 lb/ft ³

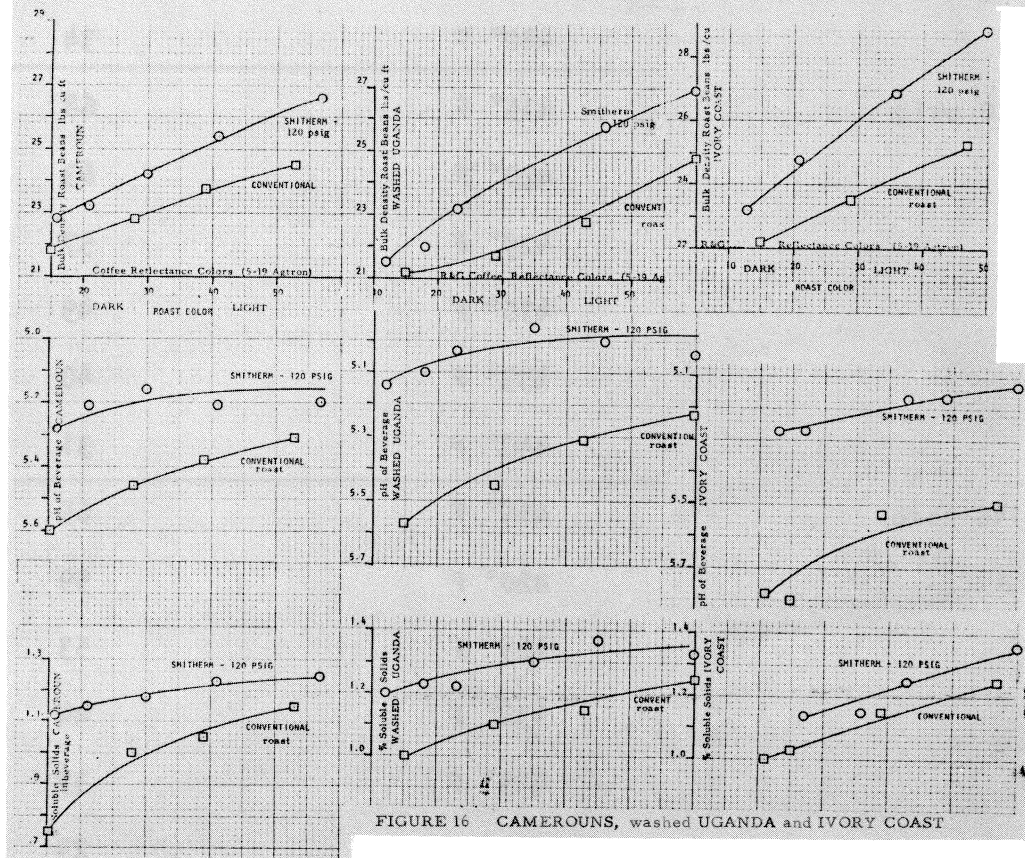
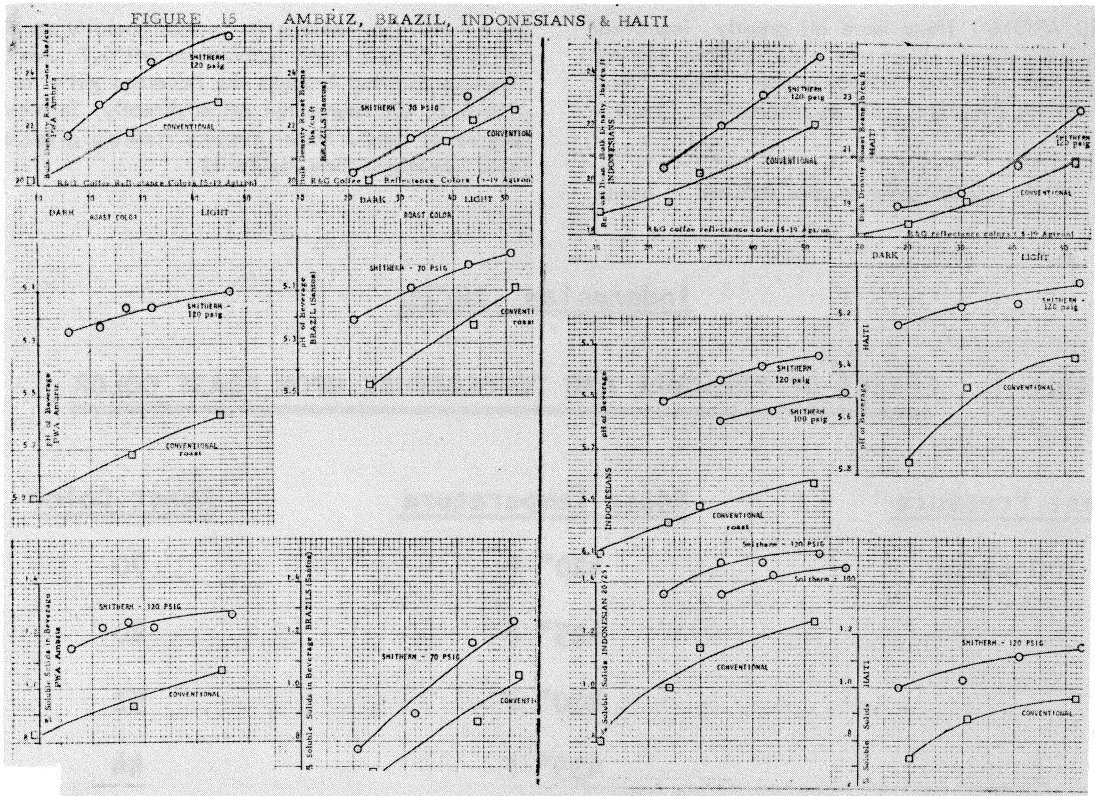


BLENDS OR COFFEE TYPES : Outside the scope of this report, numerous roasting runs were made of other bean varieties, at various degrees of roast, and a few at different roast times and temperatures. Each roasting firm evaluated the resulting beans, but this work lent a much larger background of operations and evaluation than are indicated here, hence the patterns and confidence in results obtained and reported are consistent and reliable.

GAS CHROMATOGRAPHY AND AROMA : Although gas chromatography work was not done on the specific samples, it was done by numerous roasting firms. Robusta beans all had less objectional odors and more acetaldehyde fruity odors.

RESULTS OF Smitherm PRESSURE ROASTING COFFEE BEANS FROM 7 DIFFERENT ORIGINS

SOLUBLE SOLIDS : The general pattern in results when comparing "pressure roasted" vs. "atmospherically roasted" coffee beans in the seven original varieties is a 20 to 40% increased solubles yield from a commercial coffee beverage maker from Robusta coffee beans. Somewhat higher was obtained from Indonesian beans, and some what lower solubles yields than 20% more from Arabicas. Figures 15 and 16, and Tables 1 through 7 summarize the results obtained



TASTE AND AROMA: These were all greatly improved for all Robusta coffees. What was a disagreeable tasting beverage became an acceptable beverage. There were also improved for Rio, Rioy and decaffeinated coffee beans.

give beverages lacking in "normal" acidity ranging from pH 5.3 to 5.5, with Indonesians pH 5.7. See Figure 12 Pressure roasting brought the beverage pH's to between 5.0/5.2. Of course the pH is directly influenced by degree of roast. Faster pressure roasting gives a more acid beverage. See Figure 12.

ACIDITY : All atmospherically roasted Robusta beans

Indonesian 20/25

TABLE I. EFFECT OF PRESSURE AND TEMPERATURE UPON ROAST COLOR

<u>Roast Pressure</u>	<u>Roast Temperature</u>	<u>Roast Color</u>
100 psig	420° F	70
	425° F	60
	430° F	52
	435° F	44
	440° F	34
120 psig	415° F	68
	420° F	63
	425° F	57
	430° F	49
	435° F	40
	440° F	31
140 psig	415° F	65
	420° F	59
	425° F	53
	430° F	44
	435° F	35
	440° F	23

TABLE 2 EFFECT OF PRESSURE AND DEGREE OF ROAST UPON SOLUBLE SOLIDS,
ACIDITY, AND BULK DENSITY

Indonesian 20/25

Pressure Roast; 120 psig:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
23	5.51	1.35%	20.6 lb/ft ³
34	5.43	1.47%	22.1 lb/ft ³
42	5.38	1.47%	23.3 lb/ft ³
53	5.34	1.50%	24.8 lb/ft ³

Pressure Roast; 100 psig:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>
34	5.59	1.35%
44	5.55	1.42%
58	5.48	1.45%

Conventional Roast:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
11	6.10	.80%	18.9 lb/ft ³
24	5.98	1.00%	19.3 lb/ft ³
30	5.92	1.15%	20.4 lb/ft ³
52	5.83	1.25%	22.2 lb/ft ³

TABLE 3 Effect of Pressure and Degree of Roast on Soluble Solids
Acidity and Bulk Density of beans
for HAITI (Arabica) coffees

Smitherm Roast; 120 psig:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
18	5.22	1.00%	19.2 lb/ft ³
30	5.15	1.03%	19.7 lb/ft ³
41	5.14	1.12%	20.8 lb/ft ³
53	5.06	1.15%	22.8 lb/ft ³

Conventional Roast:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
11			18.0 lb/ft ³
20	5.75	.73%	18.5 lb/ft ³
31	5.46	.88%	19.4 lb/ft ³
52	5.35	.96%	20.9 lb/ft ³

Table 4 Effect of Pressure and Degrees of Roast on Soluble Solids
Acidity and Bulk Density of beans
for Ivory Coast Robusta

Smitherm Roast; 120 psig:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
13	5.27		23.2 lb/ft ³
17	5.27	1.14%	
21			24.8 lb/ft ³
26		1.15%	
33	5.17	1.25%	
36			26.9 lb/ft ³
39	5.17		
50	5.13	1.36%	28.8 lb/ft ³

Conventional Roast:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
11	5.78	1.00%	
15	5.80	1.03%	22.2 lb/ft ³
29	5.53	1.15%	23.5 lb/ft ³
47	5.50	1.25%	25.3 lb/ft ³

Table 5 Effect of Pressure and Degrees of Roast on Soluble Solids, Acidity and Bulk Density of beans for CAMEROUN Robusta

Smitherm Roast; 120 psig:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
16	5.28	1.12%	22.8 lb/ft ³
21	5.21	1.15%	23.2 lb/ft ³
30	5.16	1.18%	24.2 lb/ft ³
41	5.21	1.23%	25.4 lb/ft ³
57	5.20	1.25%	26.6 lb/ft ³

Conventional Roast:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
15	5.60	.75%	21.8 lb/ft ³
28	5.46	1.00%	22.8 lb/ft ³
39	5.38	1.05%	23.7 lb/ft ³
53	5.31	1.15%	24.5 lb/ft ³

Table 6 Effect of Pressure and Degrees of Roast on Soluble Solids, Acidity and Bulk Density of beans

for Uganda Robusta

Pressure Roast; 120 psig:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
12	5.14	1.20%	21.5 lb/ft ³
18	5.10	1.23%	22.0 lb/ft ³
23	5.03	1.22%	23.2 lb/ft ³
35	4.96	1.30%	
46	5.00	1.37%	25.8 lb/ft ³
60	5.04	1.33%	26.9 lb/ft ³

Conventional Roast:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
15	5.57	1.00%	21.2 lb/ft ³
29	5.45	1.10%	21.7 lb/ft ³
43	5.31	1.15%	22.8 lb/ft ³
60	5.23	1.25%	24.8 lb/ft ³

Table 7 Effect of Pressure and Degrees of Roast on Soluble Solids, Acidity and Bulk Density of beans

for AMBRIZ Robusta

Pressure Roast; 120 psig:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
16	5.25	1.15%	21.8 lb/ft ³
22	5.23	1.23%	23.0 lb/ft ³
27	5.16	1.25%	23.7 lb/ft ³
32	5.16	1.23%	24.6 lb/ft ³
47	5.10	1.28%	25.6 lb/ft ³

Conventional Roast:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
9	5.89	.83%	20.2 lb/ft ³
28	5.72	.93%	21.9 lb/ft ³
45	5.57	1.07%	23.1 lb/ft ³

Table 8 Effect of Pressure and Degrees of Roast on Soluble Solids,
Acidity and Bulk Density of beans

for Brazil (Santos) Arabicas

Pressure Roast; 70 psig:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
21	5.21	.77%	20.5 lb/ft ³
32	5.09	.90%	21.7 lb/ft ³
43	5.00	1.17%	23.3 lb/ft ³
51	4.96	1.25%	23.9 lb/ft ³

Conventional Roast:

<u>Roast Color</u>	<u>pH</u>	<u>Soluble Solids</u>	<u>Bulk Density</u>
24	5.46	.68%	20.2 lb/ft ³
39			21.6 lb/ft ³
44	5.23	.87%	22.4 lb/ft ³
52	5.09	1.05%	22.8 lb/ft ³

ROAST BEAN APPEARANCE : The colors of the roast beans are less uniform from without but more uniform within. The resulting various shades accentuate original green coffee bean differences due to poor selection or grading. These color differences are obscured by grinding.

BULK DENSITY OF ROASTED COFFEE BEANS : are about 10% higher with pressure roasting than with atmospheric roasting.

CONCLUSIONS

Pressure roasting compared to atmospheric roasting of coffee beans has the following advantages according to the data evolved from this test work :

UPGRADING IN TASTE AND AROMA : especially well suited to Robusta variety beans and Rio/Rioy beans and decaffeinated coffee beans.

INCREASED BEVERAGE ACID makes for a more normal tasting beverage. This increased acidity is important in sales areas where water is alkaline. Increased acidity allows the use of aged beans, and new blends after roasting.

HIGHER SOLUBLES YIELDS are achieved by pressure roasting in two ways :

1. There are more solubles released in brewing, hence less R & G coffee is used.
2. There is evidence that about 1% more soluble solids are recovered from the roast bean, that is, solids are not oxidized and gasified as with atmospheric roasting. Under the conditions of testing and operation, this level of accuracy in accountability was difficult to confirm. Increased roast yield, that is less "shrinkage" occurs, but this is due to water being held by the bean and another factor. For INSTANT COFFEE processing the higher solubles availability is important because it releases a given yield at lower temperatures and residence time from the extractors. Or pressure roasting can be used to take a higher solids yield from the extractors at the same times and temperatures of extraction. The important point is that lower times and temperatures in the extractor make less tars and give higher solubles.

THE SMITHERN ROASTER appears to achieve these advantages with the least disadvantages relative to the mechanical construction of existing roasters.

SIVETZ M., Comparaison des modifications physiques et chimiques de la torréfaction du café par procédé continu à l'azote gazeux sous pression et par torréfacteur conventionnel en atmosphère normale. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Huit différents types de torréfacteurs à café développés dans les 15 dernières années sont brièvement examinés. Durant cette période, la croissance des exportations de grains de café du type Robusta, principalement d'Afrique et d'Indonésie vers les pays consommateurs a suivi une évolution parallèle. Une description des brevets d'importance est donnée, avec illustrations techniques. Il est donné une description de la préparation de sept grains de café d'origines différents : Indonésie, Côte d'Ivoire, Haïti, Cameroun, Ouganda, Ambriz et Brésil (Rioy et non Rioy), par torréfacteur Smitherm avec passage continu de 5 min. en atmosphère gazeuse d'azote sous pression. L'appareillage de test, les procédés et méthodes utilisés pour comparer le goût de la boisson de café, l'arôme, l'acidité et les grains solubles sont décrits, ainsi que la densité des grains grillés. La torréfaction sous-pression donne une boisson avec :

1. 20 à 50% de grains solubles de plus, et des solubles plus faciles à extraire.
2. Un goût et un arôme très améliorés surtout pour les types Robusta, ainsi que les types Arabica (Rio) vieillies ou fermentés.
3. Une acidité beaucoup plus normale, vers un pH 5.1.
4. Une augmentation de 10% de la densité des grains.
5. Une humidité résiduelle naturellement plus élevée et/ou une partie des solides légèrement inférieure.
6. Des grains d'apparence plus mouchetée, ce qui accentue les différences des grains verts d'origine.

SIVETZ M., Comparación de cambios físicos y químicos de gas nitrógeno a presión continua vs. tostadores de granos atmosféricos convencionales. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Un breve resumen de los ocho diferentes tipos de tostadores de granos de café desarrollados en los últimos quince años es presentado a continuación. Este período ha coincidido con la creciente exportación de granos de café tipo Robusta e Indonesia, a los países consumidores. Las patentes y descripciones pertinentes son dadas. Ilustraciones técnicas son incluidas. El Smitherm de 5 minutos de presión continua de gas nitrógeno para tostar café y su operación es descrito en la preparación de siete diferentes granos de café : Indonés, Costa de Marfil, Haïti, Camerun, Uganda, Ambriz y Brasil (Rioy y no Rioy). Equipos de prueba, procedimiento y métodos usados son descritos, como en la densidad bruta de granos tostados. Tostado a presión indica bebidas con :

1. De 20 a 50% más sólidos solubles, y solubles de más fácil extracción.
2. Un sabor y aroma mejorados, especialmente de los tipos Robusta y también del envejecido o fermentado de los tipos (Rio) Arabica.
3. Una acidez mucho más normal, cerca de pH 5.1.
4. Un 10% de aumento en densidad bruta del grano.
5. Un residuo de humedad naturalmente mayor y/o un poco menos de pérdida de sólidos.

6. Una mayor apariencia de granos coloreados, resaltando así más las diferencias de granos verdes.

SIVETZ M., Comparison of physical and chemical changes in roasted coffee from a continuous nitrogen gas pressurized vs. conventional atmospheric bean roasters. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

A brief review of 8 different types coffee bean roasters developed in the past 15 years, is presented. This period has run parallel with the increased exportation of Robusta type coffee beans primarily from Africa and Indonesia to the consuming countries. Pertinent patents and descriptions are given. Technical illustrations are supplied. The Smithern continuous 5 minute nitrogen gas pressurized coffee roaster and its operation is described in the preparation of seven different originating coffee beans: Indonesian, Ivory Coast, Haiti, Cameroun, Uganda, Ambriz and Brazils (Rioy and not Rioy). Test equipment procedures and methods used to compare beverage taste aroma, acidity and soluble solids are described, as is the comparative bulk density of roasted beans. Pressure roasting shows beverage with :

1. 20 to 50% more soluble solids, and more easily extractable solubles.
2. A much improved taste and aroma especially from Robusta types and also from aged or fermented (Rio) Arabica types.
3. A much more normal acidity near pH 5.1.
4. A 10% increase in bean bulk density.
5. A naturally higher residual moisture and/or slightly less solids loss.
6. A much more mottled bean appearance, accentuating original green bean differences.

SIVETZ M., Vergleich von physikalischen und chemischen Veränderungen in geröstetem Kaffee aus einem kontinuierlichen Stickstoff-Druckverfahren gegenüber dem konventionellen atmosphärischen Bohnenröster. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Es wird ein kurzer Ueberblick über acht verschiedenen Typen von Kaffeebohnenröstern gegeben, die alle in den vergangenen fünfzehn Jahren entwickelt wurden. Diese Entwicklung ging parallel mit wachsenden Exporten von Kaffeebohnen des Typs Robusta in die Verbrauchsländer, in erster Linie aus Afrika und Indonesien. Direkte Patente und Beschreibungen liegen vor. Technische Illustrationen sind vorhanden. Der Smithern Kaffeeröster mit kontinuierlichem 5 Minuten Stickstoff Druckverfahren und seine Wirkung werden beschrieben in der Aufbereitung von Kaffeebohnen aus sieben verschiedenen Ländern: Indonesien, Elfenbeinküste, Haiti, Kamerun, Uganda, Ambriz und Brasilien (Rioy und nicht Rioy) Versuchgeräte, Verfahren und Methoden, die benutzt werden, um Geschmack, Aroma und Säuregehalt und lösliche Stoffe im Kaffeegetränk zu vergleichen, werden

beschrieben, ebenso wird die vergleichende Massendichte der gerösteten Bohnen. Das Druck-Röstverfahren ergibt ein Getränk mit :

1. 20 bis 50% mehr löslichen und einfacher löslichen Stoffen.
2. Einen um vieles verbesserten Geschmack und verbessertes Aroma, besonders bei Robusta Typen und auch bei gealterten oder fermentierten (Rio) Arabica Typen.
3. Einem um vieles normaleren Säuregehalt bei pH Wert 5.1.
4. 10% Zunahme der Bohnenmassendichte.
5. Einer natürlicherweise höheren bleibenden Feuchtigkeit und/oder etwas geringeren Verlust an Feststoff.
6. Einem um vieles mehr gefleckten Aussehen der Bohnen, dass die Unterschiede der ursprünglichen grünen Bohnen hervorhebt.

DISCUSSION

H. STREULI : Could you comment on the influence on the final quality of Robusta and Rio Coffee after roasting? I have some experience in roasting cereals and it is nearly unbelievable how much setting, steaming or soaking of cereals does to the flavour of coffee substitutes, mainly roasted cereals. Now, I wonder whether, someone here has experience with roasting for example soaked Rio or Minas Victoria coffee after soaking, or may be of roasting soaked Robusta?

M. SIVETZ : I have no direct experience on roasting wet coffees, but in the course of this work I had an opportunity to taste commercial coffees that had been prepared with steaming as part of their operations and the impression I had at the moment, not knowing what they were using, is that steam does not seem to develop a good flavour as the atmospheric or pressure roast in the absence of oxygen does. You just get a different kind of product with different kind of tastes. I am inclined to believe, since we do not see any steam commercial roasters that is the main reason they have not been commercialized.

CH. PLATEL : La phase finale étant la plus importante pour le développement de la flaveur, comment peut-on la contrôler dans les torrificateurs rapides?

M. SIVETZ : At the present moment we do not know certain answers. We have machines that can do some thing and they give certain results and why they do, we do not know. Someone who bought a Smithern roaster wrote from Japan asking, what was going on in the roasting process and I think we know very little about what is going on, in the roasting process. Lot of this work is very empirical. Very large commercial equipment is built on empirical test.

E.E. LOCKHART : I can make a comment on some of my experience in the early days of the Smithern steam

roaster. The automation was so fine that there was never any difficulty in controlling the degree of roast, any characteristic that one wanted to measure in this system. No matter whether the roasting times ran from 3 minutes up to 6 minutes, which was a relatively long time in the roasting process for the system Mr. Smith invented.

M. SIVETZ : I might add that Mr. Smith is not a coffee man and that he is a mechanical genius. He is an

inventor and he has been in the coffee business for a while and he needed outside help to evaluate what coffees were doing, because when they run for various companies, the companies usually do not give their opinions on the spot what they drink.

H.V. DE AMORIM : I would just like to comment on Dr. Streuli's question. At least for the Brazilian Rio coffee, I have some experience with soaked many times and the real taste did not disappear on roasting.

EFFECT OF PROCESS CONDITIONS IN DRYING COFFEE EXTRACT AND OTHER LIQUID FOODS ON AROMA RETENTION

H.A.C. Thijssen
 Laboratory for Physical Technology
 Eindhoven, University of Technology
 Eindhoven, Netherlands

INTRODUCTION

In many foods, the organoleptic quality is primarily determined by the bouquet and strength of a complex mixture of volatile odorous compounds. In the right proportions these volatile compounds constitute the desired characteristic aroma. The aroma of coffee (Winter et al. 1967) comprises about 600 different compounds of which most are present in the part per million concentration range. The aroma of fruits and their juices too contain hundreds of volatile components (Flath et al. 1967). Changes in aroma during processing and storage may be caused by chemical reactions. Generally, however, the quality is more strongly effected by a physical loss of aroma. At the prevailing concentrations almost all aroma compounds, even the high boiling ones, are much more volatile than water (Thijssen and Rulkens 1968, Bomben 1969, Chandrasekaran and King 1971) and can be lost in an evaporation process.

The degree of volatility of an aroma component in a solution can be expressed by the ratio of the volatility of that component to the volatility of water in the same solution and at the same temperature. This relative volatility is defined as :

$$\alpha_{i,w} = \frac{C_{i, \text{gas}}^* / C_{i, \text{liquid}}}{C_{w, \text{gas}}^* / C_{w, \text{liquid}}} \quad (1)$$

where C_{gas}^* is the equilibrium of the component in the gas phase. C_{liquid} is the concentration of the component in the liquid phase and the subscripts j and w refer to an aroma component j and to water, respectively. C_{gas} and C_{liquid} can be expressed in any consistent units. Normally α is stated on a weight basis. The relation

$\alpha_{i,w}$ and the pure vapour pressures of the components is given by :

$$\alpha_{i,w} = \frac{Y_i p_i^0}{Y_w p_w^0} \quad (2)$$

in which p^0 is the pure vapour pressure at the prevailing temperature and Y the thermodynamic activity coefficient of the component j or w in the solution. The activity of all components present in the solution. Generally, because the aromas in liquid foods are present in very low concentrations, the activity coefficients of these components are equal to the values of infinite dilution in the system dissolved solids (non volatiles)-water and vary only with the water concentration and with the composition of the dissolved solids. The pure vapour pressures, activity coefficients and the relative volatilities of a number of aroma compounds present at infinite dilution water and in a 70 wt% sucrose solution are presented in Table 1.

Aroma compound °C	Temp. (°C)	P _o (mmHg)	Y _o		α _{i,w} (wt basis)	
			0% sucrose	70% sucrose	0% sucrose	70% sucrose
methanol	25	95.11	1.53	---	7.84	---
ethanol	25	58.76	3.37	6.7	7.79	15.5
ethyl acetate	20	73.84	65.	300	269	1200
isobutanol	25	17.50	42.9	---	22.5	---
acetol	25	27.50	150	---	173	---
n. hexanal	25	---	1010	5700	390	2200
n. butylacetate	20	8.5	1270	7500	689	4070
ethyl 1-2 methyl butyrate	20	---	5060	40000	1160	9170
2-hexanal	25	---	1160	---	146	---
n. hexanol	25	1.0	676	---	31.2	---
n. hexylacetate	20	---	23100	350000	1580	23900

Table 1 : Pure vapour pressure, activity coefficients and relative volatilities of some aroma compounds at infinite dilution in aqueous solutions (Chandrasekaran and King (1971)).

For the homologous series the increase of the activity coefficient with increasing chain length is much greater than the corresponding decrease in pure vapour pressure and this results in an increase in relative volatility. It is also interesting to note that the activity coefficients of the aromas and their relative volatilities strongly increase with decreasing water concentrations. The increase in relative volatility with increasing chain length appears to be greater when the water concentration is lower.

Owing to their relative volatility, the aroma compounds in drying liquid foods tend to evaporate much faster than water. This high potential loss results in a very rapid depletion of the aromas in the liquid layer at the evaporating surface. Because of this rapid preferential evaporation, the aroma concentration at the evaporating surface of a drying specimen drops to zero almost the moment evaporating starts. The loss of aromas during drying is therefore completely controlled by convective and molecular transport in the specimen. The final aroma retention after completion of the drying can only be significant if the aroma molecules are less mobile in their movement to the evaporating surface than the water molecules. The effect of the difference in mobility will of course be absent if internal mixing due to circulation current occurs. In that case the aromas will evaporate preferentially and the eventual aroma retention after complete drying will be nil. In the absence of any internal circulation the transport of water and aromas is completely controlled by molecular diffusion. The mobilities can be represented by the molecular diffusion coefficients. Flink and Karel (1969) postulate that the mobilities of the aromas are governed by the molecular morphology of the dissolved solids-water matrix.

MOLECULAR TRANSPORT OF WATER AND AROMAS

The ternary diffusion model

In drying liquid foods without internal circulation the transport can be described by a diffusion model of three components. Because the aroma components are present at very low concentration levels, the concentration and the flux of an individual aroma component do not effect the fluxes of the main components, water dissolved solids nor do they effect the fluxes of the other aromas.

In a ternary system with one component being present at a very low concentration the fluxes may be analyzed through the two independent equations (Miller 1959).

$$J_i^f = -D_{ij} \nabla C_j - D_{iw} \nabla C_w \quad (3)$$

$$J_w^f = -D_w \nabla C_w \quad (4)$$

J_i^f is the flux relative to fixed coordinates.

The flux of water relative to the velocity of the dissolved solids will be

$$J_w^s = -D_w \frac{\nabla C_w}{1 - C_w/\rho_w} \quad (4a)$$

where ρ_w is the density of pure water.

D_{ij} , and $D_{i,w}$ are multicomponent diffusion coefficients are not identifiable, in general, with binary diffusion coefficients. Because the aroma component is highly dilute and does not effect the water flux, D_w is the binary diffusion coefficient for the mixture water-dissolved solids. The diffusion coefficients D_{ij} , $D_{i,w}$ and D_w are strongly variable with water concentration, composition of the dissolved solid and with temperature. Mathematical solutions of equations (3) and (4) have been given by King and Chandrasekaran (1971).

The binary diffusion model

We have found experimentally that at low water concentrations, say below 40wt%, the flux of the water molecules in the drying specimen does not influence the flux of the diffusing aroma molecules. Under this condition the flux of an aroma component becomes proportional to a simple pseudo-binary diffusion coefficient, the one component being the aroma, the other the mixture of water and dissolved solids. The binary aroma diffusion coefficient D_i is again strongly on the water concentration, on the composition and the properties of the dissolved solids. As can be seen from Table 1, the activity coefficients of the aromas, however, are also strongly water concentration dependent. The aroma flux therefore does not only depend on the aroma concentration gradient and on the value of D_i but also on the water concentration gradient which through its influence on the activity coefficients affects the driving force for the aroma flux. The flux of aroma is therefore proportional to the gradient in the thermodynamic activity rather than in concentration (Bird et.al. 1963) and can be expressed in thermodynamic terms.

$$J_i^s = -D_i \left(\nabla C_i + C_i \frac{\partial \ln y_i}{\partial C_w} \nabla C_w \right) \quad (5)$$

where J_i^s is the aroma flux relative to the velocity of dissolved solids.

It can be expected that in all liquid food the activity coefficients of the aromas increase with decreasing water concentration. This means that the value of $\partial \ln y_i / \partial C_w$ is negative. Near to the evaporating surface C_i and ∇C_w are both negative. From equation (5) it is evident that an increase of the activity coefficient of the aroma with a decrease in water concentration the right hand term between the brackets will have a positive value whereas ∇C_i is negative. Thus, an increase of the activity coefficient of aroma with decreasing water concentration will in drying result in a decrease of the aroma flux to the evaporating surface. If the local values of D_i in the drying particle are smaller than the

values of D_w at the same water concentrations the water will escape preferentially. In that case the value between the brackets may become positive and from some plane parallel to the surface the aromas will start to diffuse inward. This effect has been observed experimentally by King and Chandrasekaran (1971). Their results obtained for a drying slab of a gelled aqueous sucrose solution with ethylacetate as model aroma component are presented in Fig. 1.

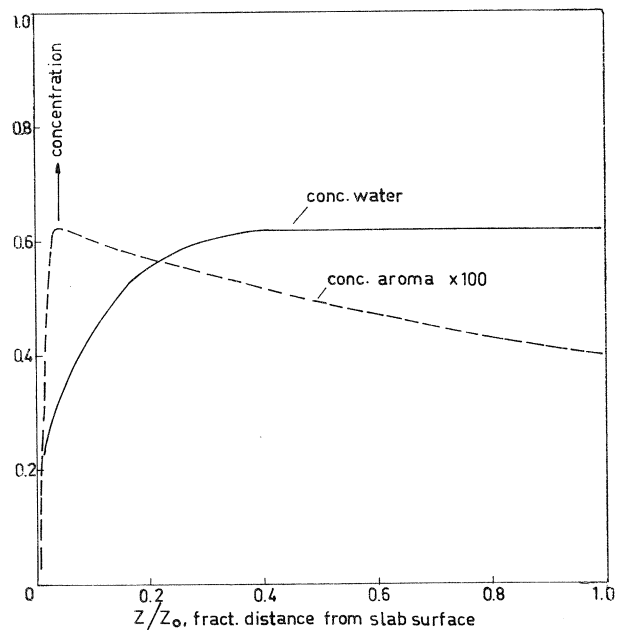


FIG. 1

When the composition of the pseudo-component water-dissolved solids remains constant or when the activity coefficient of the aroma should be independent of the water concentration, equation (5) reduces to the normal Fickian expression

$$J_i^s = -D_i \nabla C_i \quad (6)$$

Experimented observed values of the "binary" diffusion coefficients of water and aroma in food liquids or aqueous carbohydrate solutions

The dependence on water concentration of the binary diffusion coefficients of water and of aroma - the latter being present at low concentration - has been measured for aqueous solution of gelatin, coffee extract, starch, and maltodextrin (Thijssen, 1969, Menting 1969, 1970 King 1971). For coffee extract and malto-dextrin with acetone as model aroma the values at 25°C are presented in Fig. 2. It will be clear from the figure that especially at low water concentrations, the diffusion coefficients sharply decrease with decreasing water concentration. With decreasing water concentration, the diffusion

coefficient of acetone decreases faster than of water however.

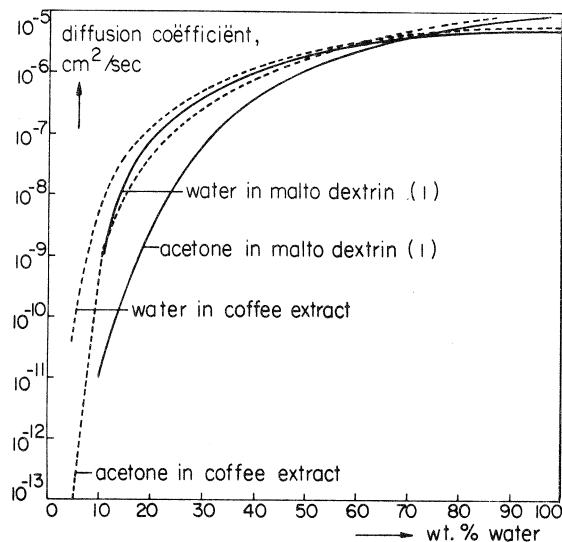


FIG. 2

Figure 3 shows the variation in ratio of the diffusion coefficient of acetone to that of water as a function of the water concentration in coffee extract. This figure clearly illustrates that at water concentrations below about 10wt% at a temperature of 25°C the ratio D_i/D_w becomes so small that the system can in fact be considered as being selectively permeable to water only. The preferential or selective diffusivity for water at low concentrations is a property that all non-crystalline hydrophilic organic systems have in common.

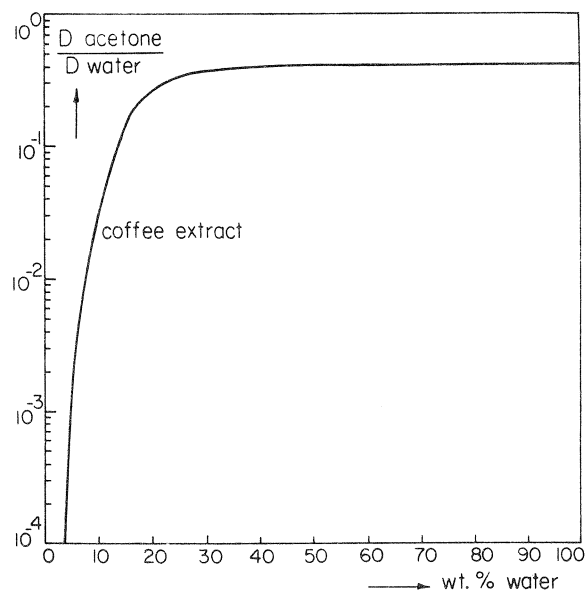


FIG. 3

The selective diffusivity is also strongly dependent on temperature. Fig. 4 shows the water concentration dependence of D_i/D_w in malto-dextrin for various temperatures. From the Figure it can be seen that at 25°C for a ratio of D_i/D_w of 0.01 the water content has to be as low as 20wt%, whereas at -15°C the same selectivity is obtained at 35wt%. The selective diffusivity at a given water concentration and temperature also depends greatly on the size of the diffusing aroma molecule.

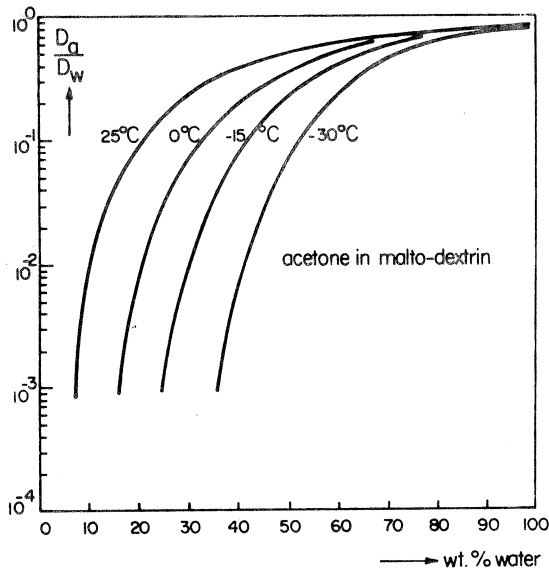


FIG. 4

Fig. 5 shows diagrammatically the increase in the selective permeability with increasing molecular size of the aroma.

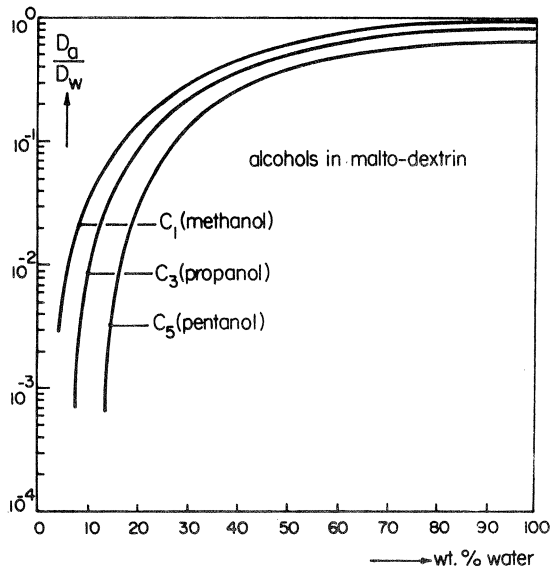


FIG. 5

In the following the water concentration below which the ratio of the diffusion coefficient of an aroma component to that of water becomes lower than 0.01 will be called the critical water concentration. At this concentration the system is in fact relatively impermeable to the aromas. The influence of the size of the aroma molecule and of the temperature upon the critical water concentration is illustrated in Figure 6.

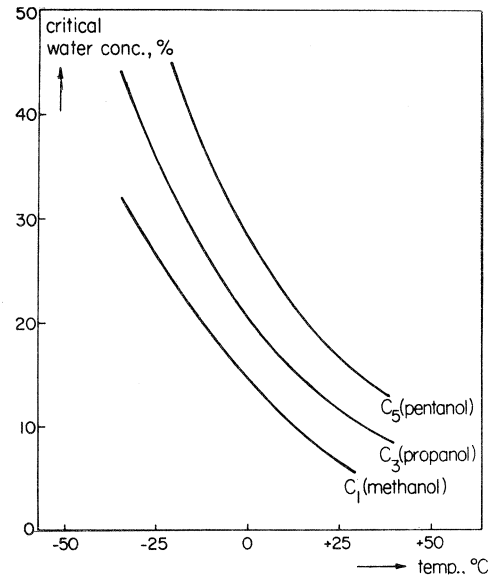


FIG. 6

PREDICTION FROM THEORY OF THE EFFECT OF PROCESS CONDITIONS ON AROMA RETENTION IN DRYING

The ratio of the flux of an aroma component j to that of water from a drying specimen will decrease and therefore the retention of the aroma will increase with a decrease of the ratio D_i/D_w . The value of D_i/D_w decreases in temperature. Aroma retention in drying liquid foods will therefore increase with a decrease in initial water concentration. At a constant drying rate the aroma retention will moreover increase with a decreasing temperature of the drying specimen. During drying, a water concentration gradient toward the evaporating surface will develop. As soon as this surface water concentration drops below the critical water concentration, the surface becomes practically impermeable to the diffusing aroma molecules. Consequently the aroma retention will also increase when the time, t_c , required to reach the critical concentration, is decreased. So, if the water concentration at the evaporating surface can be lowered very quickly to the critical value, aroma retention may be expected to approach 100%. It is evident that t_c decreases with an increase in the steepness of the water concentration gradient in drying specimen. The water concentration gradient increases with an increase of the coefficient for mass transfer, k , in the gas phase, with

an increase of the equilibrium water vapour pressure, P_w^* , at the drying surface, with a decrease of the partial water vapour pressure p_w , in the gas phase and with a decrease of the diffusion coefficient of water D_w in the drying liquid. This dependence can be written as

$$\frac{dC_w}{dz} \Big|_{z=0} = \frac{1}{D_w, z=0} \cdot k(P_w^* - P_w) \quad (7)$$

liquid phase
gas phase

where z is a coordinate of length perpendicular to the evaporating surface.

The binary liquid diffusion coefficient D_w decreases with an increase in mean molecular weight of the dissolved solids. At a constant partial water vapour pressure in the gas phase, an increase in the temperature of the drying particle will result in an increase of D_w and in a decrease of the critical water concentration. Both these effects tend to reduce the aroma retention. The increase in the equilibrium water vapour pressure with increasing temperature, however, increases the water concentration gradient and has the opposite effect on retention. In drying experiments with slabs of malto-dextrin we have found that aroma retention slightly increases with increasing slab temperature. In freeze-drying the reverse will be observed. Here the food is dried in the frozen state. Upon freezing an aqueous solution part of the water segregates as ice, leaving a highly concentrated liquid phase. The water concentration in the liquid phase is a function of the temperature. The relation between temperature and dissolved solids concentration in the concentrated liquid phase is shown by the freezing curves in Fig. 7 (Chandrasekaran 1970, Heiss 1951). An increase in temperature at the sublimation front of the drying specimen will therefore result in a higher initial water concentration of the concentrated liquid phase between the crystals and because of the higher temperature and of the higher water concentration in a much higher value of D_w .

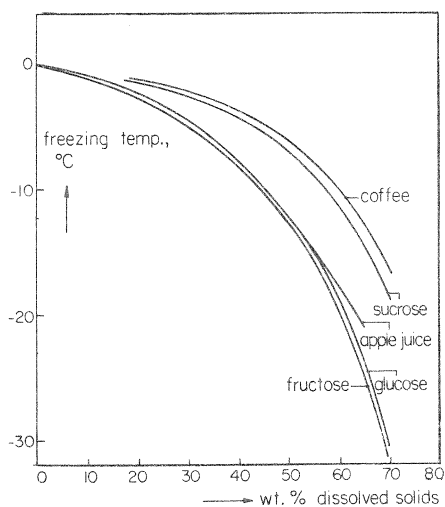


FIG. 7

It is evident that the aromas are preferentially lost from the liquid layer near the evaporating surface. From this it can be derived that when the aroma retention is not too low, doubling of the dimensions of a drying particle reduces the aroma loss by a factor 2, as expressed by the equation

$$R = 1 - (1 - R_0) \delta_0 / \delta \quad (8)$$

in which R is the aroma retention at a thickness δ , and R_0 the retention at a reference thickness δ_0 . δ can be the thickness of a slab, or the diameter of a sphere or cylinder.

The optimum conditions for maximum aroma retention can now be summarized as follows:

1. high initial dissolved solids concentration.
2. in air-drying high liquid temperature, in freeze-drying or drying with a liquid instead of a gas, low drying temperature.
3. high molecular weight of dissolved solids.
4. high molecular weight of aromas.
5. high mass transfer coefficient in the phase surrounding drying specimen and low moisture content of that phase.
6. absence of circulation currents in drying liquids.
7. large dimensions of drying specimen.

EXPERIMENTALLY OBSERVED EFFECTS OF PROCESS CONDITIONS ON AROMA RETENTION

The favourable conditions, mentioned above, can be obtained in spray-drying, slab-drying, freeze-drying and extractive drying.

Spray-drying

In spray-drying the liquid is atomized in a current of hot air. Because of the high mass transfer coefficient in the gas phase around the droplets, the latter are almost instantaneously covered by a dry skin once they have formed. The aromas can only be lost in the following drying stages:

1. the formation of the drops. The formation of the drops after they have left the nozzle is characterized by strong circulation currents in the liquid phase;
2. the time needed to lower the surface water concentration of a droplet to the critical value once the droplet has formed;
3. the balloon-like expansion of the droplets.

As soon as the surface of the droplet is covered by a dry skin, the temperature of the droplet starts to rise from a wet bulb temperature to the air temperature. At high air temperatures, the droplet temperature rises above 100°C and vapour bubbles will form in the yet undried centre, causing balloon-like expansion of the drops. The vapour leaves the balloon through small craters in the surface. The droplet now loses volatile aromas from the inside of the balloon wall where the surface contacts a superheated steam atmosphere. A scanning electron photomicrograph of typical expanded drops is shown in Figure 8. Process conditions reducing or eliminating one of these three adverse phenomena will improve aroma retention.

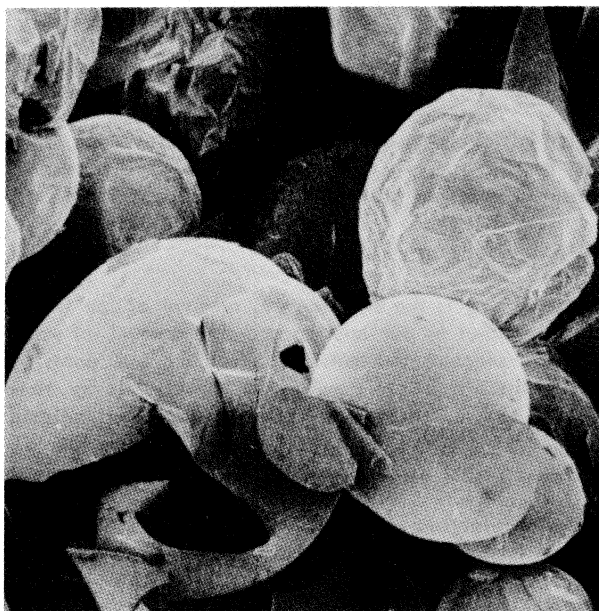


FIG. 8

We have studied aroma retention experimentally in a Niro spraydrier with a cylindrical part of 2,5 meter diameter. The retentions of a number of volatile organic components, so called model aromas, were determined in aqueous solutions of malto-dextrin. The effects of the dissolved solids concentration in the feed and of the size of the aroma molecule on aroma retention are shown in Figure 9. When the temperature of the feed was raised, an increase in feed concentration in the high concentration range was found to further improve aroma retention. Maximum retention is obtained when a high feed concentration and a feed temperature just high enough for good atomization are combined.

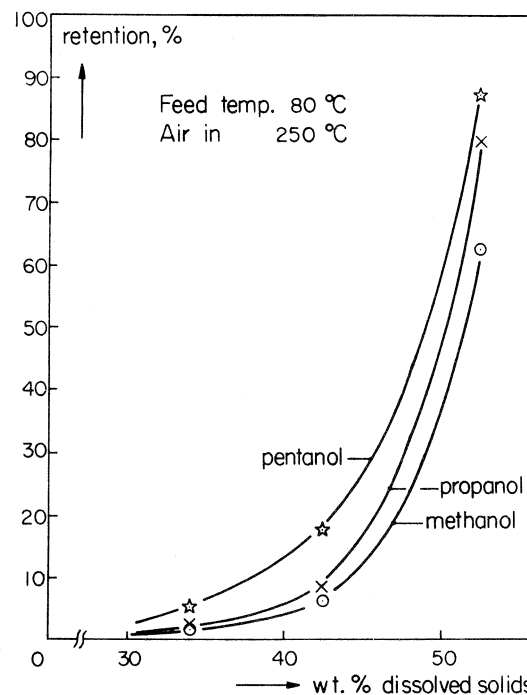


FIG. 9

A new and very promising development is the so called dual-drying. In dual-drying the droplets are first partially dried in a spray-drier. The droplets which have a dry skin and a wet centre are then completely dried in a bed-drier. The bed-drier can be of the screen mesh conveyor belt type (Made, 1971) or a fluidized bed (Bljumborg, 1970). This combination of two different drying techniques couples the advantages of rapid dry skin formation which ensures high aroma retention with those of after-drying at a low temperature which in turn prevents balloon-like expansion and thermal degradation. The combination is most effective if the droplets only remain in the high temperature zone for their constant drying rate period. Because of the elimination of the balloon-like expansion and crater formation, the aroma retentions in dual-drying are much higher at the same feed conditions. The experimentally observed retentions for a 40wt% malto-dextrin feed in a spray-drier combined with a fluid bed as second stage are tabulated in Table II.

alcohol	normal spray-drying	dual - drying
methanol	20 %	40 %
propanol	30 %	65 %
pentanol	35 %	70 %

Table II : Retention of n. alcohols in spray-drying. Feed concentration 40 wt%, feed temperature 20°C.

Slab-drying

In Slab-drying the heat of evaporation is generally supplied by the heated surface of the drum or belt. As in spray-drying aromas can only be lost from the slab as long as the water concentration of the surface is higher than the critical value. Fig. 10 shows the effect of the surface water concentration on the loss of some "model" aromas in drying a slab of malto-dextrin. Below a surface water concentration of 7.5%, corresponding to an evaporation of 42% of the water which was present initially, the remaining aromas in the slab are completely retained. The pronounced effect of the initial dissolved solids concentration on aroma retention in drying slabs of malto-dextrin and the favourable effect of an increase in slab temperature are demonstrated by Figure 12.

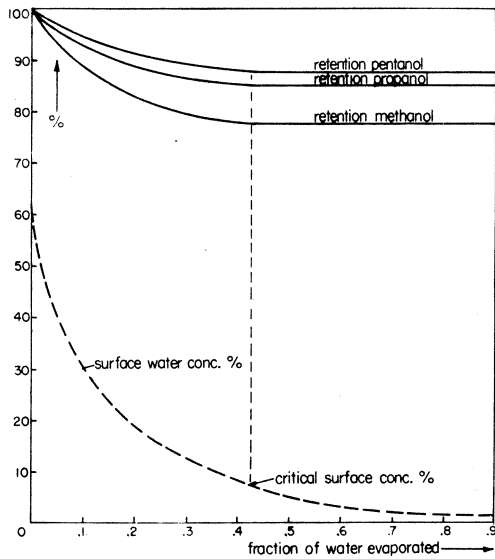


FIG. 10

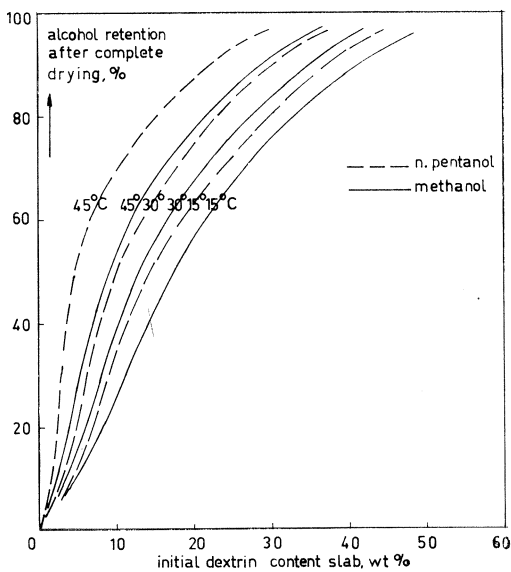


FIG. 11

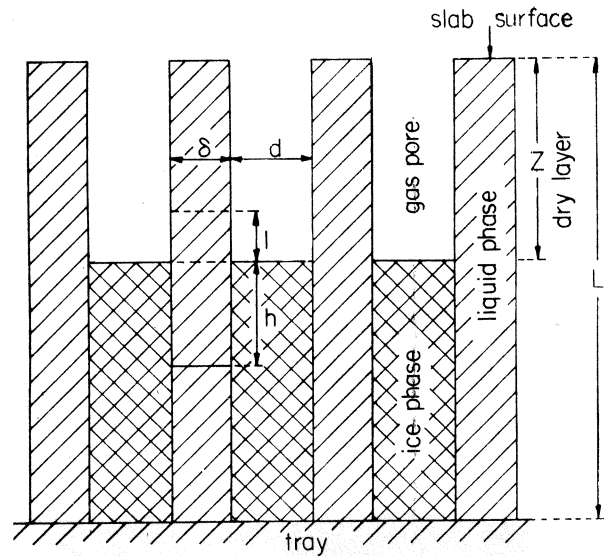


FIG. 12

At an initial malto-dextrin concentration of more than 32% and at a slab temperature of 45°C even the small molecule methanol is retained for more than 95%.

Freeze-drying

Freeze-drying is the simultaneous removal of ice from a frozen product by sublimation and the removal of water from the concentrated matrix between the ice pores by evaporation. If frozen slowly, the ice crystals are essentially pure, so the aromas are all concentrated in liquid phase. This liquid phase has a honeycomb-like structure. The structure is depicted schematically in Figure 13.

Scanning electron photographs of freeze-dried granules having an initial dissolved solids content of 20wt% are shown in Figures 13a and 13b.

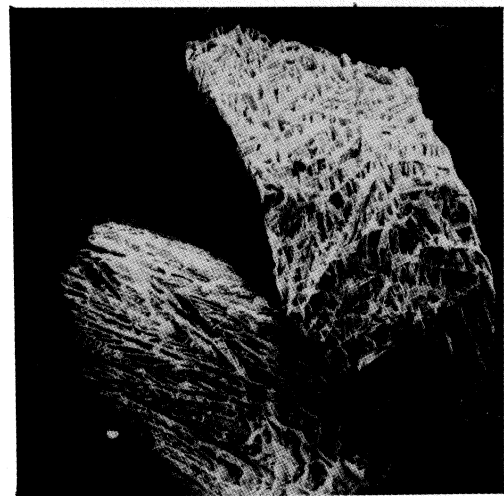


FIG. 13a

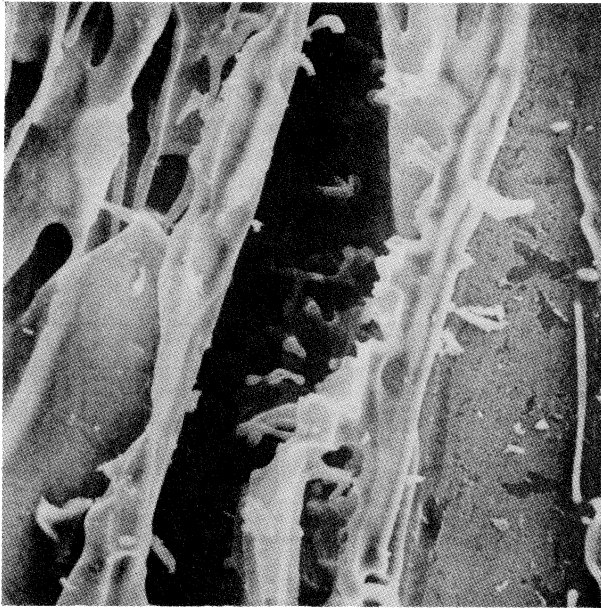


FIG. 13b

With the retreat of the ice front the aroma components together with the residual water may diffuse from the liquid matrix into the gas pores. The aromas can only escape from the liquid layer at and above the ice front; the ice crystals themselves are completely impermeable. Because of the low temperature of the liquid matrix near the sublimation front, being generally lower than -20°C and the corresponding low water concentration, being generally below 35wt%, the diffusion coefficient of the aroma molecules in the liquid matrix is much smaller than that of water. This means that the aromas escape more slowly from the liquid matrix than the water does. Because of the temperature and because of the water vapour pressure gradient in the porous layer, the water concentration of the liquid matrix at the gas-liquid interface decreases rapidly with increasing distance from the sublimation front. At a short distance from the ice front the interface water concentration of the liquid matrix decreases below its critical value. There the interface becomes completely impermeable to aroma. Aroma still present in the matrix at a larger distance are immobilized and will be completely retained.

We have measured experimentally the effect of all process variables of both slabs and granules of frozen malted dextrin solutions on the retention of acetone, methanol, propanol and pentanol.

Slabs : Fig. 14 shows clearly the strong effect of the rate of drying and of the ice front temperature on the final retention of pentanol.

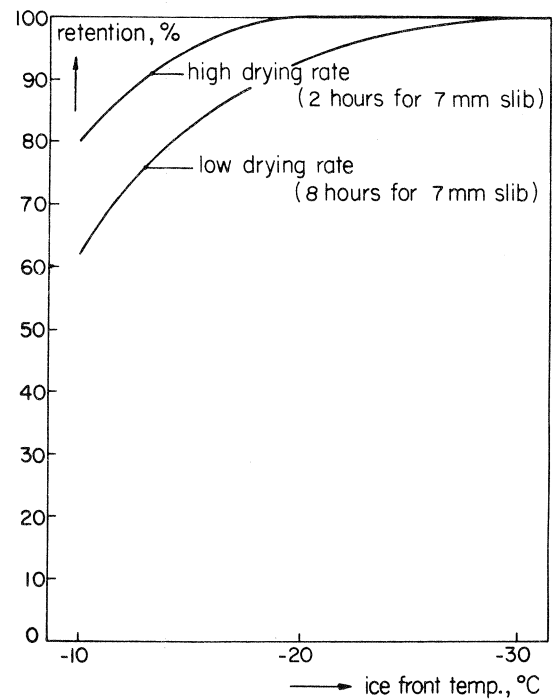


FIG. 14

The effect of the size of the aroma molecules on retention is illustrated by Figure 15.

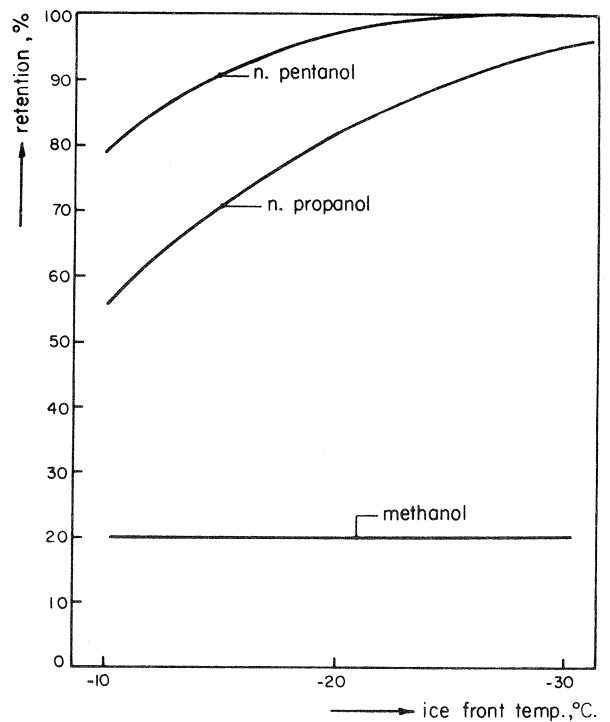


FIG. 15

The effect of the rate of freezing in the final retention can be seen from Figure 16.

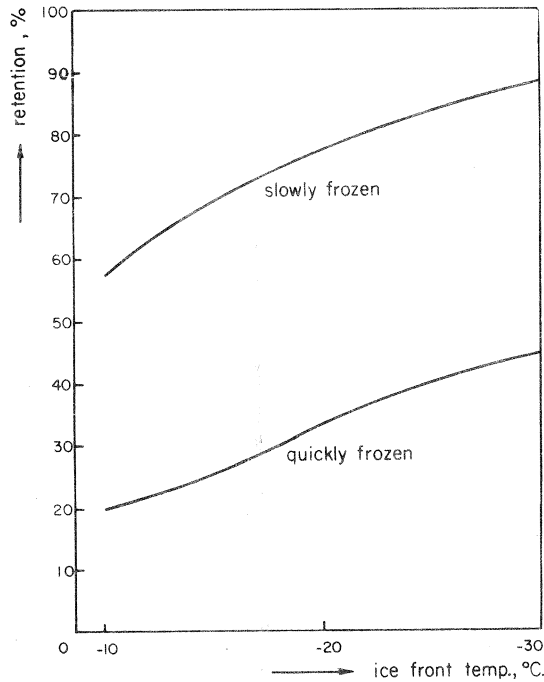


FIG. 16

When freezing slowly, the ice crystals are larger thus leaving thicker walls of concentrated liquid between. Moreover, the properties of the dissolved solids may affect aroma retention. Fig. 17 shows the retention of propanol in drying mixtures of malto-dextrin (high mol weight) and dextrose (low mol weight).

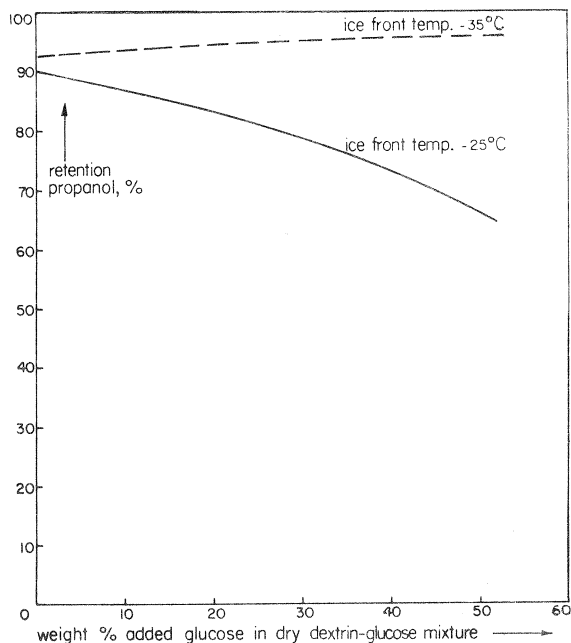


FIG. 17

It is interesting to note that at low ice front temperatures, retention increases with a decrease in the mean molecular weight of the dissolved solids whereas at high front temperatures the reverse effect is observed. Similar effects of the freezing rate and of the composition of the dissolved solids are reported by Voilley et al. (1971). The drying experiments with frozen granules of malto-dextrin solutions showed trends similar to those observed for the slabs. Typical effects of layer thickness of the granules and of granular size on propanol retention are shown in Table III.

layer thickness (cm)	granule diameter (mm)				
	0.2-0.5	0.5-0.8	0.8-1.25	1.25-1.6	1.6-2.0
3.0	70	74	82	88	8.6
2.0	74	80	87	96	
1.0	97	88	90	98	100

Table III: Effect of layer thickness and mean granule diameter on propanol retention in freeze-drying layers of malto-dextrin granules.

From these trends it may be concluded that the retention increases with a decrease in layer thickness and with an increase in particle size.

Very interesting are the experimental results of Flink and Karel (1970) obtained in freeze-drying slabs of carbohydrate solutions. Their experiments also show an increase in retention with an increase in chain length for the compounds in a homologous series as long as the compounds remain miscible with the liquid phase under the prevailing conditions. For the partially soluble compounds the retention decreases with increasing chain length.

During freezing, which is in fact a freeze concentration of the dissolved solids and the model aromas, the partially soluble compounds are supersaturated and segregate in the form of dispersed droplets. These droplets have been observed photographically by Flink and Hansen (1971). The droplets will preferentially form at or near the ice crystal. Therefore, when the water is withdrawn, the major part of these droplets will come into direct contact with the open gas pores after the sublimation front has passed. These droplets will of course evaporate completely. If there are any aromas which are supersaturated during freezing, the size of the droplets and consequently the probability of open contact with the ice crystals will increase with a decrease in freezing rate. In those systems a decrease in freezing rate will therefore result in lower retention.

Extractive drying

Extractive drying is the withdrawal of water from a dispersed liquid food by means of an organic liquid such as polyethylene glycol. Provided the viscosity of the food liquid is not too low perfectly spherical droplets can be

formed in the water withdrawing liquid phase. In maltodextrin as model solution with n. alcohols as aroma components and polyethylene glycol 400 as drying agent we have observed similar effects of initial water concentration on final aroma retention to those observed in air-drying slabs. Under optimum conditions more than 90% retention could easily be obtained.

CONCLUSIONS

The effects of process conditions on aroma retention predicted by theory are fully confirmed by experiments with model solutions of maltodextrin. The loss of non-chemically bound volatile aromas in drying is controlled by the values of their diffusion coefficients and is almost independent of their relative volatilities. The diffusion coefficients, and consequently the loss by evaporation, decrease with increasing size of the aroma molecule. However, even small aroma molecules such as the lower aldehydes, ketones, esters and alcohols can be fully retained if the water concentration of the liquid at the evaporating surface can be reduced to a very low value right after drying has started. Optimum conditions for aroma retention can be approached in spray-drying, slab-drying, freeze-drying and extractive drying. Under fully optimized drying conditions the aroma retention and the quality of air-dried foods can be equal to those of freeze-dried foods.

REFERENCES

- BIRD R.B., STEWART W.E. and LIGHTFOOT E.N. Transport Phenomena (1963) John Wiley and Sons, Inc. page 569.
- BLJUMBERG R.E. et al. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Granulat aus Lösungen und Suspensionen German Patent Application Nr. 1667205 (1970).
- BOMBEN J.L. Paper 34a. Sixty second annual meeting A.I.Ch.E. Washington D.C. November 16-20 (1969).
- CHANDRASEKARAN S.K. and KING J.C. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 67. nr. 107 (1971).
- CHANDRASEKARAN S.K. Ph.D. Dissertation in Chemical Engineering, University of California, Berkeley (1971).
- FLATH R.A., BLACK D.R., GUADAGNI D.G. McFADEN W.H. and SCHULZ T.H. (1969). J. Agr. Chem. 15, 29.
- FLINK J. and KAREL M. (1969) Paper presented at the session on "Flavours for processed foods: Recovery addition and retention". A.I.Ch.E. Meeting, Washington D.C.
- FLINK J. and KAREL M. (1970), J. of Food Science, 35, 444.
- FLINK J. and HANSEN F.G. (1972) Retention of volatiles in freeze-dried carbohydrate solutions: Microscopic observations. Private communication to the author.
- HEISS R., and CHACKINGER L., Fundamentals of freeze concentration of liquids. Food Technology (1951), 211
- KING J. and CHANDRASEKARAN SK. Paper nr. 10-22 VIII Int. Congress of Refrigeration. Commission X, Washington D.C., August 27 - September 3 (1971).
- MADE R.E., Novel dual-drier, Food Engineering 88, July (1971).
- MENTING L.C. Retention of volatiles during the air drying of aqueous carbohydrate solutions, PhD, thesis, Eindhoven, University of Technology (1969).
- MENTING L.C. HOOGSTAD B. and THIJSEN H.A.C. J. Food Technology, 5, 111 (1970).
- RULKENS W.H. and THIJSEN H.A.C. Trans. Inst. Chem. Engrs. 47, T292 (1969).
- MILLER D.G. (1959), J. Phys. Chem. 63, 570.
- THIJSEN H.A.C. and RULKENS W.H. III Int. Congress on Chem. Eng., Chem. Equipment and Automation CHISA, Prague (1969).
- VOILLEY A., SAUVAGEOT F. and SIMATOS D. (1971) Paper nr. VIII Int. Congress of Refrigeration Commission C, Washington D.C., August 27 - September 3.
- WINTER M. et al. (1967) Aroma und Geschmackstoffe in Lebensmitteln, page 165, Forster Verlag. Zürich.
- THIJSEN H.A.C. and RULKENS W.H. (1968) De Ingenieur, CH45, November 22.
- THIJSEN H.A.C. Effets des conditions des opérations dans la déshydratation d'extraits de café et d'autres aliments liquides sur la rétention des arômes. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.
- La perte des arômes volatiles des aliments liquides y compris les extraits de café, pendant leur déshydratation est déterminée par la vitesse à laquelle les molécules des arômes peuvent diffuser vers les interfaces gaz-liquide et gaz-liquide solide est indépendante de leur volatilités relatives.
- La vitesse de transfert dans les liquides sans circulation interne et dans les solides est directement proportionnelle au coefficient de diffusion des molécules en migration. Les coefficients de diffusion des molécules d'eau et d'arôme décroissent fortement avec la diminution de la concentration de l'eau. Cependant les coefficients de diffusion des molécules d'arômes, quand ils se trouvent dans des petites concentrations, ont une dépendance de la concentration de l'eau beaucoup plus grande.
- En dessous d'une concentration critique les systèmes deviennent tout à fait imperméables aux arômes. Cette teneur critique en eau dépend de la nature des solides dissous. S'accroît avec l'augmentation de la dimension des molécules des arômes et décroît avec la diminution de la température.
- Les conditions de déshydratation qui conduisent à un gradient élevé de l'eau à l'interface gaz-liquide et à une diminution rapide de la concentration de l'eau jusqu'au domaine d'imperméabilité pour les arômes, ont pour effet une plus grande rétention d'arômes. Les effets des conditions d'opérations sur la rétention des arômes prédits par la théorie ont été confirmés expérimentalement dans le cas des séchages par atomisation, en pla-

ques, par lyophilization et par extraction.

THIJSSSEN H.A.C. Efectos de las condiciones de procesamiento durante la deshidratación de extractos de café y de otros alimentos líquidos sobre la retención de aromas. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

La pérdida de aromas volátiles de los alimentos líquidos, incluyendo los extractos de café, durante la deshidratación, está determinada por la rapidez a la cual las moléculas de aromas pueden difundir hacia las interfases gas-líquido y gas-sólido está independiente de sus volatilidades relativas.

La rapidez de traspaso en los líquidos sin circulación interna y en los sólidos, es directamente proporcional a los coeficientes de difusión de las moléculas en migración. Los coeficientes de difusión de las moléculas de agua y de aroma decrecen fuertemente con la disminución de la concentración del agua. Sin embargo, los coeficientes de difusión de las moléculas de agua, si se presentan en bajas concentraciones, tienen una dependencia de la concentración del agua mucho más grande. Por debajo de una concentración crítica, el sistema es totalmente impermeable a los aromas. El contenido crítico del agua depende de la naturaleza de los sólidos disueltos. Este contenido crítico se incrementa con el aumento de la dimensión de las moléculas de aromas y decrece con la temperatura. Las condiciones de deshidratación que conducen a un gradiente elevado del agua en la interfase gas-líquida y a una disminución rápida de la concentración del agua hasta el rango de completa impermeabilidad para los aromas, tienen por efecto una mayor retención de estos. Los efectos de las condiciones de procesamiento sobre la retención de aromas predichos por la teoría fueron confirmados experimentalmente para el secado por atomización, en placas, por liofilización y por extracción.

THIJSSSEN H.A.C. Effect of process conditions in drying coffee extract and other liquid foods on aroma retention. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

The loss of volatile aromas from drying liquid foods, including coffee extract is controlled by the rate at which aroma molecules can diffuse to the liquid gas or solid gas interface and is independent of their relative volatilities. The rate of transfer in liquids without internal circulation and in solids is directly proportional to the diffusion coefficients of the migrating molecules. The diffusion coefficients of both water and aroma molecules decrease strongly with a decrease in water concentration. However, the diffusion coefficients of the aroma molecules, if present at low concentration, have a much stronger water concentration dependence. Below a critical concentration, the system becomes completely impermeable for aromas. This critical moisture content is dependent on the nature of the dissolved solids. It increases with an increase in molecular size of the aroma mo-

lecules and decreases with temperature.

Drying conditions leading to a steep water concentration gradient at the liquid gas interface and a rapid decrease of the water concentration down to the range of complete impermeability for aroma result in high aroma retention. The effects of process conditions on aroma retention predicted by theory have been confirmed experimentally for spray-drying, slab-drying, freeze-drying and extractive drying.

THIJSSSEN H.A.C. Verfahrensbedingungen in der Extrakt Trocknung von Kaffee-Extrakt und anderer flüssiger Nahrungsmitteln in der Aromaerhaltung. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973

Der Verlust an flüchtigen Aromastoffen bei der Trocknung von flüssigen Nahrungsmitteln, inbegriffen Kaffee-Extrakt wird durch die Geschwindigkeit kontrolliert, bei welcher die Aromamoleküle zu den Interphasen gas-flüssig und gas-soliden diffundieren und sind von ihren relativen Flüchtigkeit unabhängig.

Die Geschwindigkeit des Uebergangs in den Flüssigkeiten ohne innere Zirkulation und in den soliden Körper, ist direkt proportionell mit den Diffusionskoeffizienten von den wandernden Molekülen. Bei den Diffusionskoeffizienten, von Wasser- und Aromamoleküle, sinken stark mit der Abnahme der Wasserkonzentration. Trotzdem, haben die Diffusionskoeffizienten der Aromamoleküle, wenn sie in niedrigen Konzentrationen vorhanden sind, eine stärkere Abhängigkeit der Wasserkonzentration. Unter einer kritischen Konzentration wird das System vollkommen dicht für die Aromen. Der kritische Wasserinhalt hängt von der Natur der aufgelösten Soliden ab. Der kritische Wasserinhalt wächst mit der Zunahme der molekular Grösse der Aromamolekülen und sinkt mit der Temperatur ab.

Die Trocknungsbedingungen führen zu einem starken Wasserkonzentrationsgradient der Interphase gas-flüssig und ein schnelles Sinken der Wasserkonzentration bis zu einem Grad der völligen Aromaundurchlässigkeit, welches als Resultat eine hohe Aromaerhaltung hat. Die Wirkung in der Verfahrensbedingungen, die durch die Theorie vorausgesagt wurden, sind versuchsweise bestätigt worden für die Sprühtrocknung, Walzentrocknung, Gefriertrocknung und Extraktionstrocknung.

DISCUSSION

H. LEVENSON: You have validated your theory very nicely using compounds of relatively low reactivity, relative to those in coffee aromas. Have you done any work using S or N compounds to be known to be in coffee aroma - such as mercaptans, pyrazines, etc?

H.A.C THIJSSSEN: Yes, in fact there are aspects in your correction. One is the physical loss, just by evaporation, the other is the formal degradation. We did not study yet formal degradative reactions in drying, but one

thing is sure that as shorter your drying time is and the lower your drying temperature, the better or the lower your formal degradation will be. The other thing we can say about the losses of more or less chemically re active absorbed aromas, but the point is that the loss almost by the highest for non-absorbed aromas. So, if you already can obtain conditions that non-absorbed a romas, small molecular aromas, are retained for almost 100%, let us say 90%, you can expect for absorbed a romas a retention of 100%. You do not agree?

H. LEVENSON : I will not disagree, but I have raised the question as the importance of retaining all the che mical compounds for flavour quality and aromatic pro perties.

H.N. GRAHAM : What is the physical reason for the greater decrease in the diffusivity of organic molecules compared to water as solids concentration increases? Is this true for all volatile organic molecules?

H.A.C THIJSEN : I have to confess that we do not know what the real mechanism is behind this selective permeability. But we can, perhaps see that if you dry a solution, for example, of proteins you have liquid layers, water layers, layers of water molecules between your protein molecules and if the water content of this solution comes down, then the fraction of water between the protein molecules or so, decreases. And now you can visualize that the constant situation where the dis tance between the proteins becomes so small that the openings are just large enough for the very small water molecules, but starts to inhibit already the movement of larger sized molecules. We studied quite a large number of organic solutions. I mentioned already gelatine, car bohydrates and coffee extract, which is a mixture of a number of components and for all these systems we found that with a decrease in water concentration you observe a decrease in the ratio of mobility of the aroma compo nents of the mobility of water.

PREPARATION OF COFFEE EXTRACTS BY CONTINUOUS EXTRACTION

O.G. Kjaergaard and E. Andresen
Niro Atomizer Ltd.
Copenhagen - Denmark

HISTORY

Industrial extraction is over 100 years old. Initially batch extractions were carried out at atmospheric pressure in a series of open vessels. Solubles yields were well below 30% from roasted and ground coffee extract. Solubles concentrations were low and taste quality was poor after contact with air and many hours residence time. In the early 1940's the now widely used semi-continuous percolator battery was effectively utilized, making it possible to increase solubles yields by use of higher temperature water, thereby hydrolyzing cellular coffee to give 40% solubles yield from roasted coffee and ground coffee.

In the mid 1950's the first continuous extractors became available, but these were operated at atmospheric pressure. Since 1967, the continuous extractors have become available to operate under pressure.

EXTRACTION

Extraction of roasted and ground coffee may be divided into 3 steps :

1. Wetting. The roasted and ground particles selectively absorb water from the extract, in the amount equal to about the double of their dry weight. This raises solubles concentrations. Wetting also drives off carbon dioxide gas from within the particles.
2. Extraction of solubles. Water solubles within the roasted and ground particles dissolve in the absorbed water giving concentrations higher than in the extract surrounding the roasted and ground particle. Solubles diffuse out of the roasted and ground granule into the extract. Highest extraction efficiency is obtained when these concentration differences are the greatest, that is when there is the greatest driving force for solubles movement. This is why counter current flow is

used. Any back mixing of extracts or grounds will reduce efficiency. Fluctuations in the speed of the counter flowing streams or their concentrations will also decrease extraction efficiency.

3. Hydrolysis (solubilization). Coffee solubles naturally extractable at 100°C can only give solubles yields up to 30% from roasted and ground. When water temperatures are increased to say 180°C (at saturation pressure), hemicelluloses and other solubles are solubilized by hydrolysis at a predictable chemical reaction rate. Solubles yields from roasted and ground can then be increased to over 60%, depending on coffee type blends (Robusta highest yielder) and roasts. Solubles yields is somewhat influenced by the size of the roasted and ground particles. Finer particles give higher solubles yields, but also some fines carry-over. Care must be taken not to introduce too many of these fines into the roasted and ground feed, or extraction efficiency will be reduced in a manner similar to percolator batteries.

SEMI-CONTINUOUS PERCOLATION BATTERY

This system usually consists of 5 to 8 columns connected in series through stainless steel pipes and manifolds, which permits any column of roasted and ground coffee to be first in the series. A typical column may be 5m high and 1/2 m in diameter with 15 atmosphere working pressure at 180°C. The hot feed water enters the most spent column of roasted and ground coffee. The water picks up solubles in the hydrolysis stage and progressively percolates through the columns in the direction of lower temperatures and fresher roasted and ground coffee until the extract finally leaves the freshest roasted and ground coffee column. The drawn-off extract, near 90°C is strained, cooled to below 10°C and is then sent to a storage tank. The solubles yields are controlled by the temperature profile across the battery of coffee columns and the roasted and ground coffee residence time as well as the concentration of drawn-off extract (and weight).

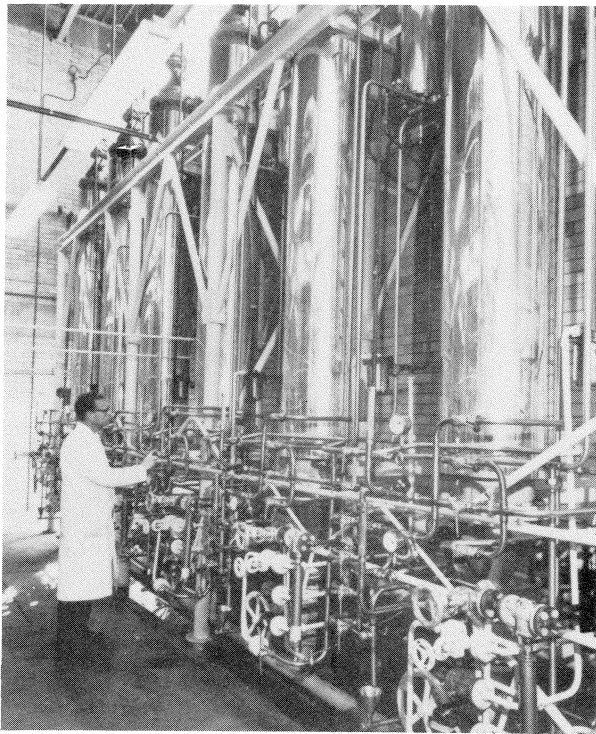


Figure 1

During operations one column is "off-stream" for grounds discharge, (blow-out) inspection and roasted and ground refill. The period between identical steps in adjacent columns is called cycle time and is normally between 1/2 and 1 hour. THE EXTRACT DRAWN-OFF IS DISCONTINUOUS. The first part of the drawn-off extract may have solubles concentrations above 35%, whereas the final part of the drawn-off extract usually falls below 20% solubles.

CONTINUOUS EXTRACTION SYSTEM

The continuous extractor consists of a narrow tilted trough mounted inside a vessel that can be pressurized. The extraction trough has 3 jackets for independent heating with pressurized recirculation hot water. This design can keep each jacket, hence each portion of the trough, at a selected temperature, hence controllable temperature profile during extraction. The extractor is built all of stainless steel and is pressurized with inert gas, e.g. N₂. Roasted and ground coffee is fed continuously into the lower end of the inclined trough. Here the roasted and ground coffee is moved by two helicoidal screws transporting the roasted and ground to the upper end of the extractor. Spent roasted and ground over-flows a dike into a "buffer" tank and subsequently is blown out automatically at necessary intervals. At the upper end of the continuous extractor, hot water enters.

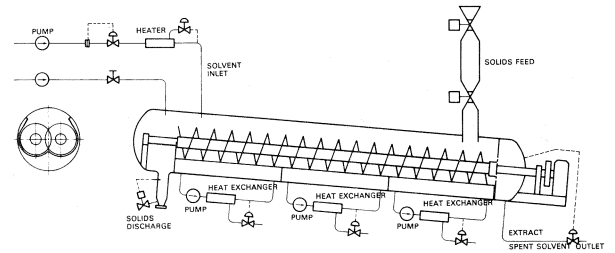


Figure 2

The movement of roasted and ground coffee solubles is very close to that of a piston. This means a high production and high extraction efficiency at controlled operating conditions.

Residence time of the roasted and ground coffee is about 90 minutes, whereas that of the water is about 30 minutes. This water rinsing action combined with even treatment of each roasted and ground coffee particles, gives a good quality extract. The produced extract flows down by gravity through the fresh roasted and ground coffee voids. Behind the roasted and ground coffee feeding point, the product extract passes a self cleaning strainer and is collected in a small reservoir, provided with an overflow pipe, which controls the liquid level in the extractor. The product extract is then filtered and cooled.

Figure 3 shows an industrial sized extraction unit that is commercially processing 225 kg/h roasted and ground coffee.

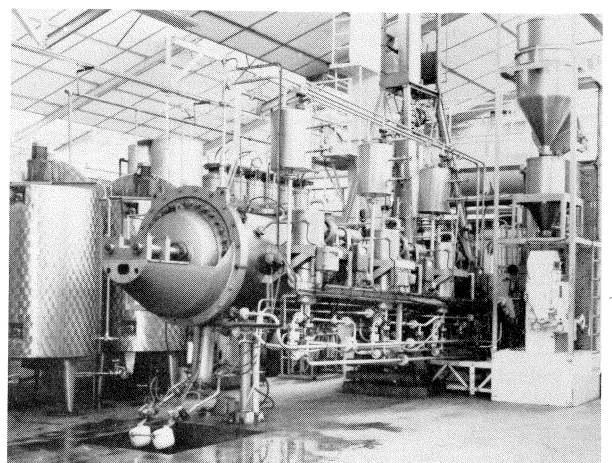


Figure 3

Figure 4 shows same extractor without shell.

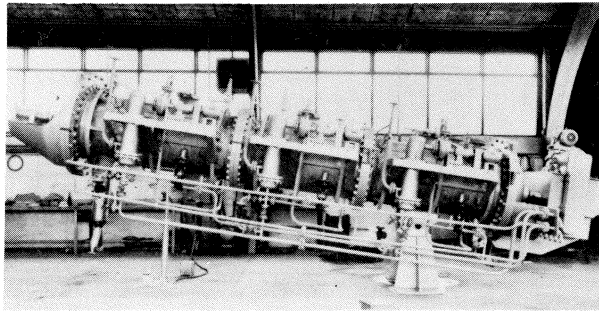


Figure 4

CONTINUOUS EXTRACTOR PERFORMANCE

Figure 5 shows the solubles yield on the roasted and ground coffee with varying residence time at 3 different temperature profiles. The roasted and ground coffee is a blend of Robustas and Arabicas with a maximum solubles yield of 57%. By example a 90 minutes residence time at a 100-151-175°C temperature profile of the jackets gives a 42% dry yield on roasted and ground

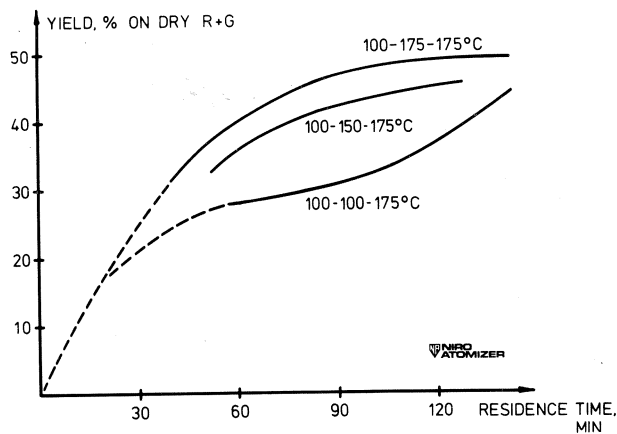


Figure 5

Figure 6 shows the roasted and ground residence time versus screw rotational speed in rev/hour. Roasted and ground residence time over this range of speeds is twice the calculated time based on screw movement due to roasted and ground slippage. In other words the roasted and ground coffee moves forward at about half the theoretical speed given by the helices. Thus the roasted and ground coffee passes through the extractor in a spiral path.

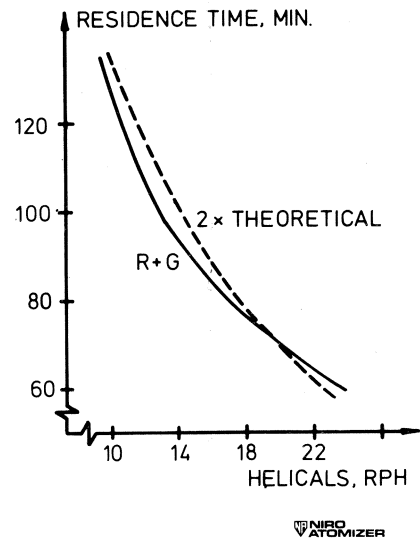


Figure 6

Figure 7 shows the roasted and ground coffee throughput capacity at various screw speeds on a 2.7 cubic meter industrial plant. The 2.7 cubic meter means the volume of roasted and ground coffee and this corresponds to 600 kg.

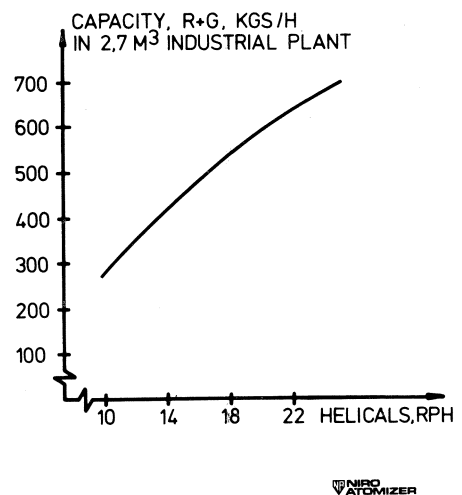


Figure 7

Figure 8 shows pH values of extracts from the same roasted and ground coffee under various operating conditions resulting in various solubles yields. As yields increase, the pH decreases.

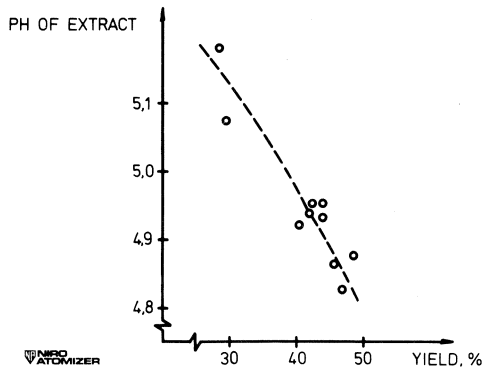


Figure 8

Figure 9 shows the pH of product versus roasted and ground residence time on parameters of temperature profiles. In addition parameters of yield are shown in dotted lines. Increased roasted and ground residence time and higher temperature profiles both give decreasing pH of the extract (or increased acidity).

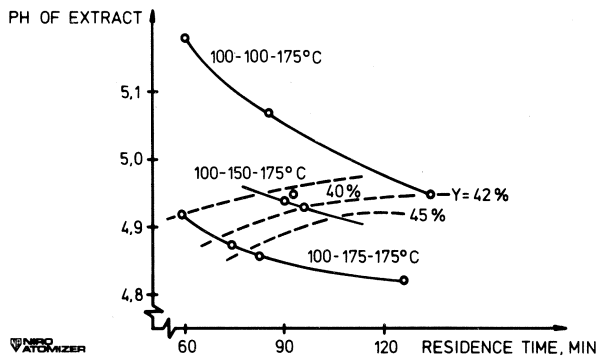


Figure 9

Experience shows the roasted and ground coffee residence time in a continuous one stage extractor is too short to achieve adequate wetting, extraction and hydrolysis. Therefore we must have two stages. Also most of the aromatic flavourful solubles should be removed in the first stage of extraction before those spent grounds pass on to the second stage of hydrolysis/extraction. This explains the need for the second stage.

Figure 10 shows the second stage extraction system. The first stage extraction is performed at atmospheric pressure, for example, a 20% solubles yields from roasted and ground will be obtained at 20% solubles concentration with a 60 minutes residence time for the roasted and ground coffee. The first stage partially spent grounds are then transferred to the second stage continuous pressure extractor, where additional solubles yields will be obtained.

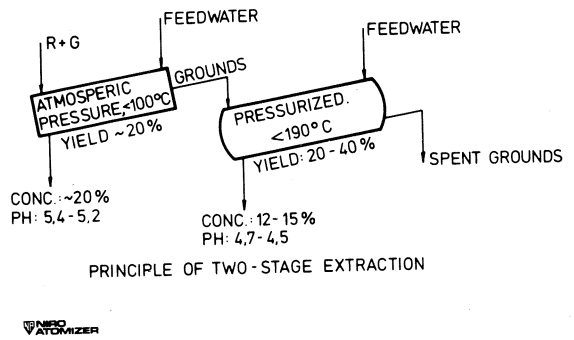


Figure 10

With independent feed water flows to each of both extraction stages, there is a new degree of freedom in processing. One can adjust the yields from each stage and consequently one can better control the resulting coffee extract flavour. The preferred mode of operation is to use the extract from the second stage (hydrolysate) as the feed water for the first stage.

The resulting coffee extract can be freeze of spraydried directly or be sent to an evaporator to freeze concentration system.

This second stage continuous extraction system has given a higher flavour quality than the first stage extraction system, at the same yield or the same quality at a higher solubles yields.

Figure 11 shows the solubles yield versus the productive capacity for the second stage continuous extraction process on parameters for different botanic types of roasted and ground coffees. For comparison a curve for the first stage extraction plant is also shown.

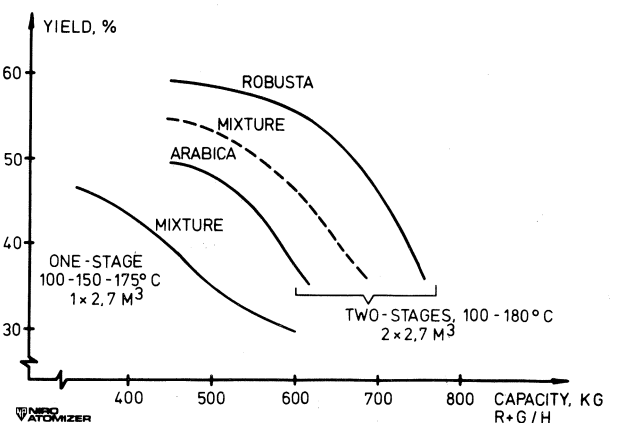


Figure 11

COMPARISON BETWEEN A SEMI-CONTINUOUS EXTRACTOR AND A CONTINUOUS EXTRACTOR

The continuous extractor is about up to 40% greater investment than a battery of percolators for the same productive capacity, because of its moving parts and complete automatic control.

The advantages of this continuous extraction system over the semi-continuous percolation (draw-off) is that the continuous process controls more variables, is completely automated and requires less labour. This means high production capacity and high efficiency of extraction including hydrolysis.

At high soluble yields water flow through the continuous extractor is not impeded and spent ground discharge is trouble free.

KJAERGAARD O.G., ANDRESEN E., Préparation des extraits de café par extraction continue. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

L'extraction industrielle a plus de cent ans. Initialement on a réalisé l'extraction de façon discontinue à pression atmosphérique, dans des récipients ouverts. Les rendements en matières solubles étaient très au dessous de 30% du café torréfié et moulu. La concentration en matières solubles était basse et la qualité du goût laissait beaucoup à désirer, après le contact avec l'air et des temps de résidence de plusieurs heures. En 1940 sont apparus les systèmes de batteries de percolateurs semi-continues, aujourd'hui très répandus. Avec ce système il est possible d'accroître les rendements en matières solubles par l'utilisation de l'eau à une plus haute température. Ce cette façon on hydrolyse une partie de la matière cellulaire du café et on obtient des rendements en matières solubles de 40% du café torréfié et moulu.

Au milieu des années 50 apparurent les premiers extracteurs continus, lesquels travaillaient à pression atmosphérique. Depuis 1967 on a construit des extracteurs continus capables de travailler sous pression.

L'auteur décrit et compare les deux systèmes d'extraction.

KJAERGAARD O.G., ANDRESEN E., Preparación de extractos de café por medio de la extracción continua 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

La extracción industrial tiene más de cien años de antigüedad. Inicialmente se llevó a cabo la extracción descontinua a presión atmosférica en recipientes abiertos. Los rendimientos en materias solubles fueron bastante inferiores a 30% del café torrefactado y molido. La concentración de materias solubles era baja y la calidad del sabor inferior después del contacto con el aire y

de muchas horas de tiempo de residencia. En 1940 apareció el sistema de batería de percoladores semi-continuos, hoy en día extensamente utilizado. Con este sistema es posible incrementar los rendimientos en materias solubles por medio de la utilización de agua a alta temperatura. De esta manera se puede hidrolizar las materias celulares del café para obtener rendimientos de materias solubles de 40% del café torrefactado y molido.

En los años 50 aparecieron los primeros extractores continuos, los cuales trabajan con presión atmosférica. Desde de 1967 se han construido extractores continuos capaces de trabajar bajo presión.

El autor hace una descripción y compara los dos sistemas de extracción.

KJAERGAARD O.G., ANDRESEN E. Preparation of coffee extracts by continuous extraction. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Industrial extraction is over 100 years old. Initially batch extractions were carried out at atmospheric pressure in a series of open vessels. Soluble yields were well below 30% from roasted and ground coffee, extract soluble concentrations were low and taste quality was poor after contact with air and many hours residence time. In the early 1940's the now widely used semi-continuous percolator battery was effectively utilized, making it possible to increase soluble yields by use of higher temperature water, thereby hydrolyzing cellular coffee to give 40% soluble yields from roasted coffee and ground coffee.

In the mid 1950's the first continuous extractors became available, but these were operated at atmospheric pressure. Since 1967, the continuous extractors have become available to operate under pressure.

The author describes and compares the two extraction systems.

KJAERGAARD O.G., ANDRESEN E., Herstellung von Kaffee-Extrakten durch kontinuierliche Extraktion. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

Die industrielle Extraktion ist über 100 Jahre alt. Anfänglich wurde die diskontinuierliche Extraktion unter atmosphärischem Druck in offenen Behältern durchgeführt. Die Ausbeuten an löslichen Stoffen von gerösteten und gemahlener Kaffee sind gut unter 30%. Die Konzentrationen an löslichen Stoffen waren niedrig und die Geschmacksqualität war schlecht nach dem Kontakt mit der Luft und nach mehreren Stunden Aufenthaltszeit. In den frühen 40er Jahren erschien das System der semi-kontinuierlichen Perkolator Batterie, die heutzutage sehr verbreitet angewendet wird. Dadurch ist es möglich die Ausbeuten an löslichen Stoffen mit Wasser von höherer

Temperatur zu vergrößern, und zelluläre Stoffe des Kaffees zu hydrolysieren um 40% Ausbeute von löslichen Stoffen aus gerösteten und gemahlene Kaffee zu erhalten.

In den 50er Jahren erschien der erste kontinuierliche Extraktor, der unter atmosphärischen Druck arbeitet. Seit 1967, baut man kontinuierliche Extraktoren, die fähig sind unter Druck zu arbeiten.

Der Autor beschreibt und vergleicht die beiden Extraktionssystemen.

DISCUSSION

H.A.C. THIJSSÉN: First of all I would like to thank you for your very interesting lecture. Do you have an impression about residence time distribution of your liquid phase in your extractor? Did you try to measure that?

E. ANDRESEN: We regard that we really have a plug flow in the continuous single stage extractor as close as possible to a plug flow. Its both, for the liquid

phase and for the ground, which is passing through in counter current flow. I could not say anything about the distribution for time, I really would not be able to tell you that.

L. RAMPINI: You have showed a fixed relation between the pH and the yield. Do you think it is possible to measure the extraction yield of soluble coffee by the pH?

E. ANDRESEN: An increasing yield gives more acidity. To control it in a two stage system you can control it to a certain degree, because you can draw-off the extract in the open phase, in the first stage of the extraction and the hydrolysis in the second stage. Then you can mix the two extracts and you can to certain degree control the pH mixing in a certain amount of extracts from the two stages. You can not control the pH but you can adjust the pH.

E. MOHR: Ich glaube er hat die Frage falsch verstanden. Herr Rampini meinte nämlich, ob die Ausbeute eines Kaffees über den pH Wert kontrollierbar ist, das ist natürlich unmöglich.

EINFRIEREN VON KAFFEE-EXTRAKT UND KONTINUIERLICHE GEFRIERTROCKNUNG AUF DEM TELLERTROCKNER

P. Orlin
Krauss Maffei AG
München-Allach
Germany



Peter Orlin

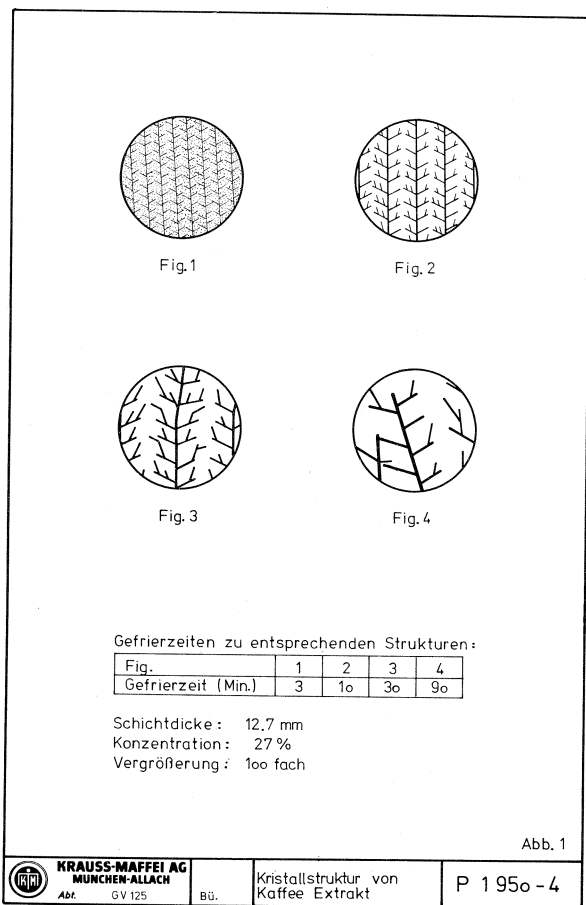
EINFUEHRUNG

Schon seit vielen Jahren ist die Gefriertrocknung als das am besten geeignetste Verfahren bekannt, temperatur empfindliche Produkte, deren Vitamine, Aromabestandteile, Geruch und äussere Form erhalten werden sollen, zu trocknen. Im industriellen Mass-Stab findet die Gefriertrocknung heute hauptsächlich bei der Herstellung gefriergetrockneten Kaffees Anwendung. Wie die Bezeichnung Gefriertrocknung bereits sagt, handelt es sich bei diesem Verfahren im wesentlichen um 2 Verfahrensschritte nämlich um das Gefrieren des Produktes und die anschliessende Trocknung. Ich möchte daher in meinem Vortrag hauptsächlich auf die Einfrierung und Gefriertrocknung von Kaffee-Extrakten eingehen und die Verfahrensstufe Gefrierkonzentrierung nur kurz streifen.

GRUNDSAETZLICHE GESICHTSPUNKTE BEI DER WAHL DER EINFRIERGESCHWINDIGKEIT

Der Einfriervorgang beeinflusst die Qualität des gefriergetrockneten Produktes und die Wirtschaftlichkeit des

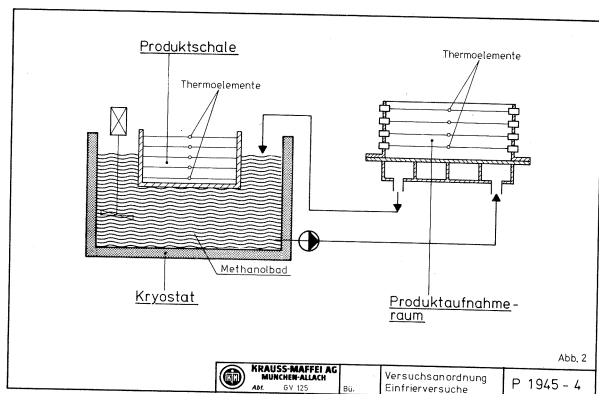
Gefriertrocknungsprozesses. Langsames Einfrieren hat die Bildung weniger grosser Kristalle zur Folge und bewirkt die gewünschte dunkle Färbung des gefriergetrockneten Produktes. Ausserdem kann die anschliessende Sublimation schneller verlaufen, da der Dampfströmung in den grösseren Poren weniger Widerstand entgegengesetzt wird. Schnelles Einfrieren erzeugt viele kleinere Kristalle und damit eine feinere Kristallstruktur. Die Trocknungsgeschwindigkeit wird infolge erhöhter Diffusionswiderstände verringert. Die Kristallstruktur und die Farbe des gefriergetrockneten Produktes stehen also in unmittelbarem Zusammenhang. Beim langsamen Einfrieren entstehen dendritische Kristalle, d.h. tannenbaumförmige Kristallgebilde von genügender Grösse ungeordnetem Wachstum die wieder eine parallele Lage ihrer Hauptäste noch eine senkrechte Orientierung relativ zur Kühlfläche aufweisen. Beim schnellen Einfrieren erfolgt der Wärmeentzug so schnell, dass eine Unterkühlung des Extraktes und eine spontane Kristallisation ausgelöst wird. Es bildet sich ein Gefüge aus fein gefiederten Dendriten, die parallel und nahezu symmetrisch angeordnet und senkrecht zur Kühlfläche hin orientiert sind. Abb.1.



Die Farbe des gefriergetrockneten Produktes erscheint heller.

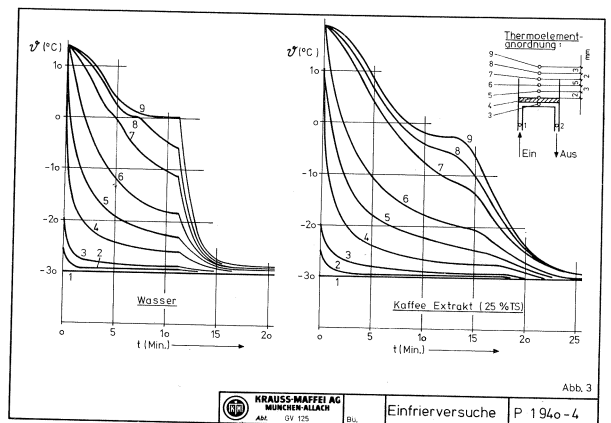
Hierzu will ich näher auf Einfrierversuche eingehen, die im Hinblick auf die Möglichkeiten der Farbgebung bei gefrorenem Kaffee-Extrakt durchgeführt wurden und bei der Auslegung von Einfrieranlagen grundsätzlich herangezogen werden können.

In Abb. 2 ist schematisch die Versuchsanordnung dargestellt.



Die Schalen für die Produktaufnahme waren mit Thermoelementen, die in verschiedenen Höhen angeordnet waren versehen. Um Temperatureinflüsse von aussen zu eliminieren, waren die Drähte horizontal gespannt, wobei auf diese Weise auch die Lötperle in einigermaßen definierter Lage gehalten wurde. Der grundsätzliche Unterschied in den beiden Versuchsanordnungen besteht darin, dass der Wärmeübergang am Boden der Schalen verschieden gehalten werden kann. Während links der Produktschale in Methanolbad einfach eintaucht und lediglich der Rührer eine kleine Umwälzung vornimmt, wird bei der rechten Anordnung durch Methanol mit grosser Umwälzgeschwindigkeit eine grosse Wärmestromdichte erzielt. Bei einigen Versuchen wurde auch zweistufig eingefroren. Hierbei wurde die Kühlflüssigkeit aus einem zweiten Kryostat, welcher auf eine schon vorgegebene Temperatur eingestellt war, durch schnelles Umschalten in die Kühlplatte geleitet.

Sehen wir uns zunächst den Temperaturverlauf einiger Einfrierversuche. In Abb. 3 ist links die Einfrierung von Wasser gezeigt.

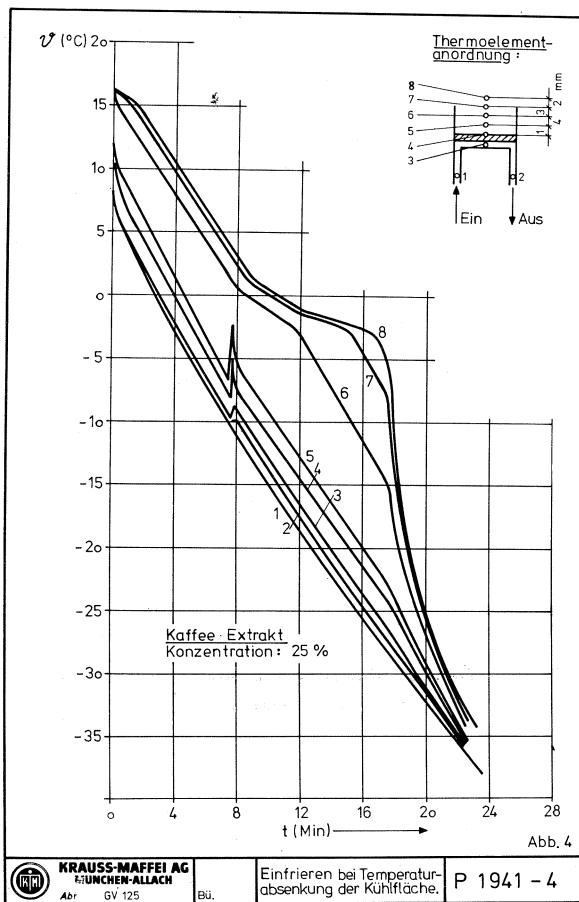


Rechts oben sieht man die Thermoelement Anordnung. Nr. 1 ist der Eintritt, Nr. 2 der Austritt, Nr. 3 ist die Plattentemperatur, angezeigt durch ein eingelötetes Thermoelement und anschliessend kommen die Thermoelemente 4-9, welche in den im Bild angegebenen Abständen angeordnet sind. Es ist zu erkennen, dass die Probendicke 15mm betrug. Die Eintrittstemperatur der Kühlflüssigkeit war auf -30°C eingestellt. Wie zu erwarten, wird zu Beginn die Austritts- und die Bodentemperatur etwas ansteigen. Allgemein ist festzustellen, dass die Temperaturen 4, 5, und 6 welche vom Boden eine Entfernung bis zu 5mm haben, sehr schnell abfallen während die Messstellen, vor allem 8 und 9, welche einen Abstand von 12 und 15mm vom Boden haben, doch deutlich einen sogenannten Haltepunkt erkennen lassen. Ist in der obersten Schicht sämtliches Wasser erstarrt, so macht sich dies durch einen deutlichen Knick in der Temperatur bemerkbar, d.h. die Temperatur fällt steil ab. Leicht phasenverschoben knicken sämtliche anderen Temperaturen ebenfalls nach unten ab, da keine Erstarrungswärme mehr von oben her abzuführen ist. Der Wärmestrom ist erheb-

lich verringert und wegen der höheren Leitfähigkeit des Eis es ist der Temperatursausgleich kurzfristig erreicht.

Im gleichen Bild ist rechts unter den gleichen Voraussetzungen der Kühlmitteltemperatur und der Schichtstärke ein Einfrierversuch mit Kaffee-Extrakt, der 25% Trockensubstanz hat, gezeigt. Grundsätzlich besteht eine Ähnlichkeit mit reinem Wasser. Die Unterschiede werden deutlich in der längeren Gefrierzeit infolge einer geringeren Wärmeleitfähigkeit und einem allmählichen ohne Knick verlaufenden Uebergang bei der Aenderung der Steigung der Temperaturkurven, der durch das Erstarren des eutektischen Systems bedingt ist. Infolge dessen erfolgt auch der Temperaturabfall in den unteren Schichten zeitlich nacheinander. Der Gefrierpunkt wird eher durch einen Wendepunkt in der obersten Schicht angezeigt, welcher bei ungefähr $-2,5^{\circ}\text{C}$ liegt.

Ziel des in Abb.4 gezeigten Versuches mit einer 10mm hohen Schicht ist es, die beim Gefrieren von Kaffee Lösung auftretende Unterkühlung nachzuweisen und deren Grössenordnung zu bestimmen, da diese ein wichtiges Kriterium für die Farbe ist. Wie zu ersehen, wird die Kühlmitteltemperatur mit einer ungefähren Geschwindigkeit von $2^{\circ}/\text{min}$ in Kryostaten abgesenkt.

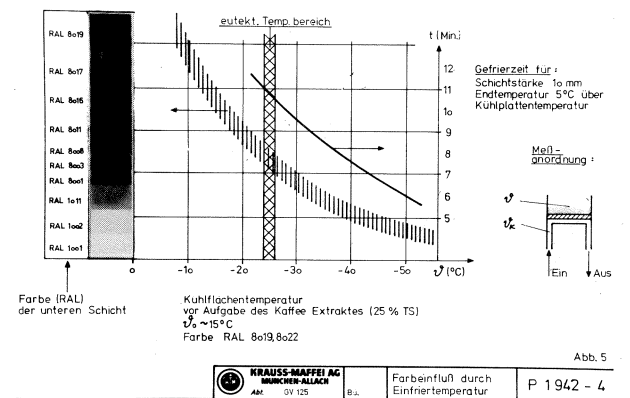


Die gemessenen Temperaturen gehen wieder aus der rechts im Bild zu sehenden Thermoelement-Anordnung hervor. Wie festzustellen, setzt eine spontane Kristallisation in der untersten Schicht ein, wenn die Plattentemperatur auf ca. -10°C gesunken ist. Dies macht sich in einem Temperatursprung aufgrund der plötzlich freiwerdenden Kristallisationswärme bemerkbar, welches auch durch den Knick im Temperaturverlauf in den oberen Schichten durch die Verringerung der Temperaturabfall es zu erkennen ist. Der zusätzliche Kühlleistungsbedarf für die Abfuhr der Erstarungswärme ist an einem sprunghaften Abstieg der Austrittstemperatur und der Plattentemperatur ebenfalls festzustellen. Die Wanderung der Eisfront in der Lösung ist zu verfolgen. Beim Durchgang der Temperaturkurve durch den Gefrierpunkt der Lösung bei etwa $-2,5^{\circ}\text{C}$ ist nochmals ein Knickpunkt der Temperaturkurve zu erkennen. Bei diesem Versuch betrug die Unterkühlung ca. $6,5^{\circ}\text{C}$, d.h. von $-2,5^{\circ}\text{C}$ auf ca. -8 bis -10°C .

In diesem Zusammenhang kann festgestellt werden, dass die Unterkühlung von ausschlaggebender Bedeutung für die Strukturierung des Gefüges und somit für die Hellfärbung des Kaffees ist. Je schneller die Abkühlung vorgenommen wird, um so heller ist der Kaffee und um so grösser war die Unterkühlung.

Ziel einer Versuchsreihe war es, den Einfluss verschiedener konstanter Plattentemperaturen auf die Farbe des gefrorenen Kaffee-Extraktes an der Kontaktstelle zu ermitteln.

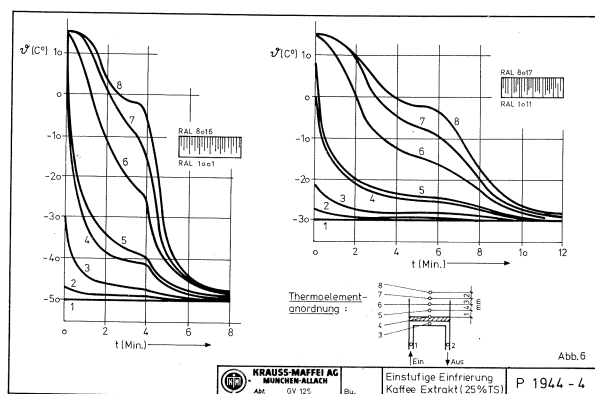
Im Bild 5 ist das Ergebnis dieser Untersuchungen gezeigt



In Abstufungen von 5°C wurde jeweils ein Versuch mit einer Kaffee-Extraktschicht von 10mm durchgeführt. Links im Bild sind auf der Ordinate Zahlenwerte eingetragen, nämlich Farbwerte nach RAL, herausgegeben von den Deutschen Normenausschuss. Die Werte 1001 bis 1011 stellen ein helles Gelb-Braun dar. Diejenigen von 8000 bis 8008 ein Hellbraun, die Werte von 8011 bis 8018 ein Braun und diejenigen von 8019 bis 8022 ein Schwarzbraun. Im Bild ist hier ein breites Spektrum angegeben, da nicht immer exakt die Farbwerte vergleich

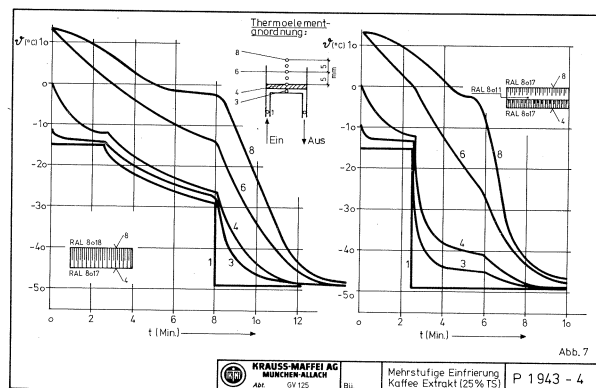
bar waren. Eines ist jedoch zu erkennen, dass keine exakte Farbumschlagtemperatur existiert, sondern eine stete Farbänderung mit Temperaturänderung zu verzeichnen ist. Die allgemein noch zulässige Grenze in der Farbe, die einem röstfrischen Produkt gerade noch gleich kam, lag im Bereich zwischen 8008 und 8011. Shockartiges Gefrieren bei Temperaturen von -40°C und -50°C ergab eine extrem helle Farbe.

Wie die Farbe nun über die gesamte Schichthöhe aussieht zeigt das Bild Nr. 6



Es zeigt hier wiederum eine einstufige Einfrierung bei 2 verschiedenen Kühlplattentemperatur von einmal -50°C und zum anderen -30°C . Die unterste Schicht ist erwartungsgemäss, wie auch schon im vorhergehenden Bild zu sehen, hell. Bei -50°C Plattentemperatur stellt sich die extrem helle Färbung gemäss RAL 1001 und bei -30°C eine etwas dunklere, jedoch auch noch sehr helle Färbung gemäss RAL 1011 ein. Diese Schicht ist ca. 1-2mm stark und besitzt eine feine dendritische Struktur. Das darüberliegende Produkt besitzt zufriedenstellende braune Farbwerte, welche in die RAL-Reihe zwischen 8016 und 8017 einzugliedern sind.

Bild 7 zeigt den Verlauf bei einer mehrstufigen Einfrierung.



Links im Bild wird zunächst bei dem Versuch die Kühltemperatur auf -15°C eingestellt, anschliessend wird die Temperatur langsam auf -30°C abgesenkt, um schliesslich auf -50°C in der letzten Stufe eingestellt zu werden. Es wurde bei diesem Versuch darauf geachtet, dass die letzte Temperaturabsenkung erst dann vorgenommen wird, wenn die Kristallisation in der obersten Schicht nahezu abgeschlossen ist. Die Farbwerte lagen bei diesem Versuch zwischen 8017 und 8019, d.h. das gesamte Produkt hatte vom Boden bis zur Oberseite eine wünschenswert dunkelbraune Farbe.

Interessant ist der Versuch, welcher rechts im Bild gezeigt ist. Nach anfangs eingestellter Kühlmitteltemperatur von -15°C wurde nach 2,5 Minuten die Temperatur schlagartig auf -50°C gesenkt. Es wurde also nicht abgewartet, bis die oberste Schicht die Kristallisationstemperatur erreicht hatte. Die Folge davon war, dass mitten in die Produktschicht hinein eine helle Schicht über die bereits dunkle untere gewachsen ist. Der obere Teil des Produktes hatte wieder dunkelbraunes Aussehen.

Als bemerkenswert ist zu verzeichnen, dass das Kristallwachstum sich in einer ebenen Front vollzieht, welche durch Farbänderung sichtbar scharf abgegrenzt ist. Daraus folgt: Ein zweistufiges Verfahren ist für Kaffee nicht zufriedenstellend, da entweder die Leistung zu gering oder die Farbe zu hell wird.

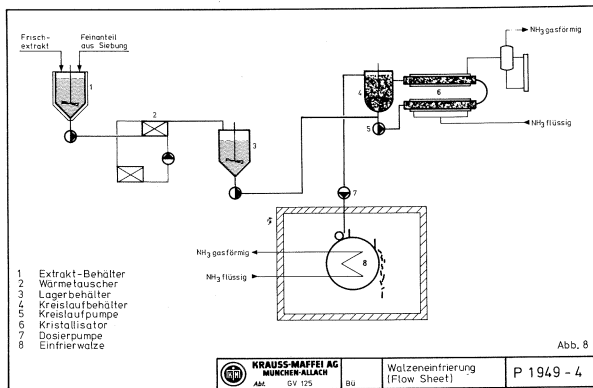
KONTINUIERLICHE GEFRIERVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG GEFRORENEN KAFFEES MIT DUNKLER FAERBUNG

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchsergebnissen lässt sich ersehen, dass es im wesentlichen darauf ankommt die Einfrierung von Kaffee-Extrakt unter Umgehung einer Unterkühlung durchzuführen, um ein langsames Einfrieren zwischen Gefrierpunkt und eutektischem Punkt zu gewährleisten. Nur dann ist es möglich, eine Farbe zu erreichen, die geröstetem und gemahlenem Kaffee nahe kommt. Dieser Forderung bedingt also mindestens eine dreistufige Einfrierung. Ich werde nun auf zwei Einfrierverfahren, nämlich auf die Kombination Kratzkühler/Einfrierwalze und das Einfrierband näher eingehen. Diese beiden Verfahren sind im industriellen Mass-Stab im Einsatz.

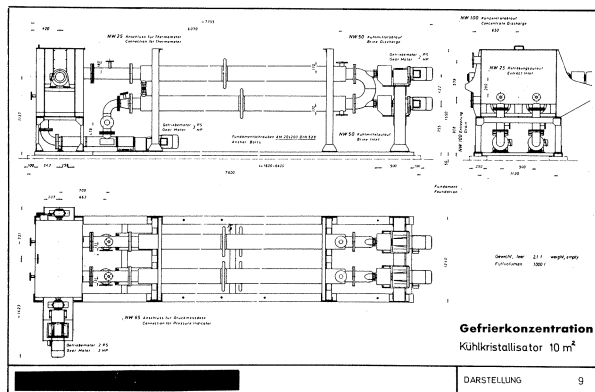
Kratzkühler/Einfrierwalze

Diese Kombination ermöglicht eine dreistufige Einfrierung und wird vorteilhafterweise für die Einfrierung von ungeschäumtem Kaffee-Extrakt bis zu 28% Feststoffgehalt eingesetzt. Kaffeeconzentrate mit hohem Feststoffgehalt werden meistens vor der Einfrierung geschäumt, wodurch die spezifische Einfrierleistung bei der Einfrierwalze stark absinkt und das Preis/Leistungsverhältnis ungünstiger wird als bei einem Einfrierband.

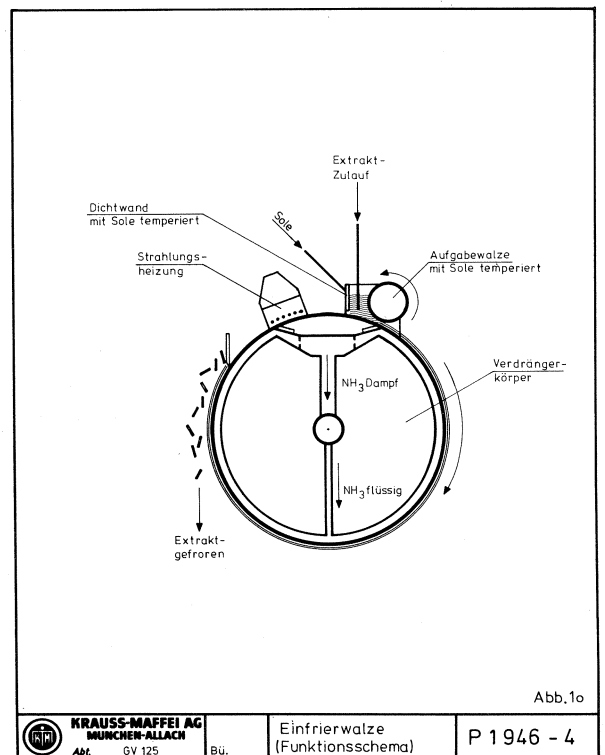
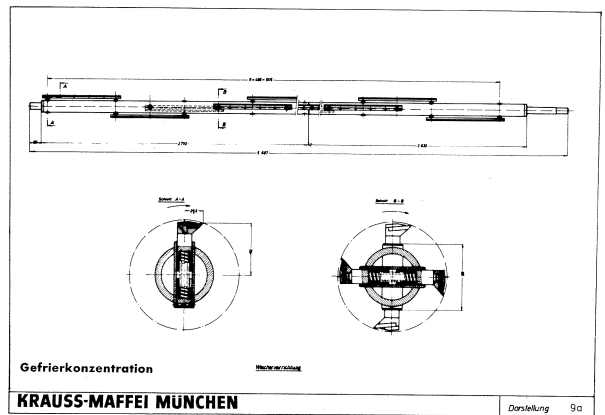
Abbildung 8 zeigt ein Schema für dieses Einfrierverfahren.



Der Frischextrakt wird im Behälter (a) mit dem abgeseihten Feinanteil aus der Siebung vermengt, wobei die Schmelzwärme zur Abkühlung des Frischextraktes verwendet wird. Anschliessend erfolgt in einem Wärmetauscher (b) die Abkühlung bis nahe auf den Gefrierpunkt. Der abgekühlte Extrakt wird dann über einen Behälter (c) in der Kristallisationskreislauf eingespeist. Der Kristallisator (f) besteht aus horizontalen Wärmetauscherröhren, die übereinander angeordnet sind und mit einem Kreislaufbehälter (d) und der Kreislaufpumpe (e) verbunden sind (Abb. 9.).

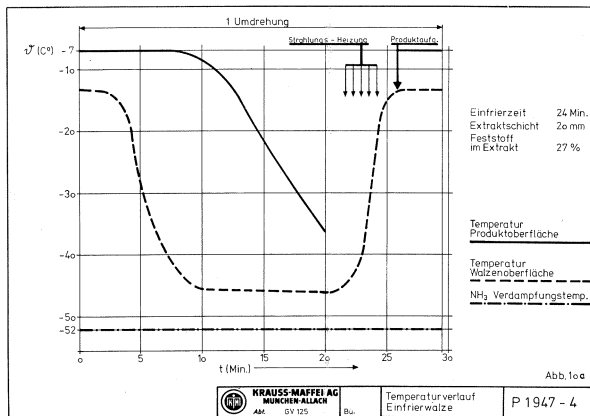


Die Wärmeaustauschröhre sind mit einem Doppelmantel versehen, in dem flüssiges Kältemittel bei einer Temperatur von -12 bis -14°C verdampft. Dabei kann auf der Kältemittelseite mit dem Wärmeübergangs-Koeffizienten von etwa 900 kcal/qmh gerechnet werden. Im Inneren der Wärmeaustauschröhre läuft eine Welle um, die mit federnd aufgehängten Wischerblättern ausgerüstet ist. Die Wischvorrichtung hält die Wärmeaustauschflächen frei von Kristallablagerungen. Die im Kristallisator erzeugte Kaffeekonzentrat/Eiskristallsuspension wird über eine Dosierpumpe (g) abgezogen und der Einfrierwalze (h) zugeführt. Der aus dem Kristallisator kommende Eisbrei hat dabei eine schwarzbraune Färbung. Die Einfrierwalze wird durch direkte Kältemittelverdampfung gekühlt (Abb. 10).



Im Inneren der Einfrierwalze ist ein Verdrängerkörper angeordnet, der so gestaltet ist, dass flüssiges Kältemittel nicht in den Zenit der Walze gelangen kann. Dadurch wird in diesem Bereich die Einfriergeschwindigkeit erniedrigt.

Die Verdampfungstemperatur des Kältemittels beträgt in der Regel -48 bis -52°C . Im Bereich der Produktaufgabe wird durch elektrische Wärmestrahler die Walzenoberfläche auf ca. -12°C bis -15°C aufgeheizt, um eine schockartige Abkühlung des aufgegebenen Eisbreis und damit eine Hellfärbung der Grundschicht zu vermeiden. Die einzufrierende Schichtstärke auf der Einfrierwalze wird durch eine temperierte Justierwalze eingestellt. (Abb. 10a.)



Die Schichthöhe liegt im Bereich von 15 bis 23mm. Bei einer mit diesem Einfriersystem betriebenen Grossanlage werden folgende Einstellwerte gefahren :

Kristallisator

Extrakt-Zulauftemperatur :	-3 bis -4°C
Kreislaufumlauf des Extraktes :	-6,7 bis 6,8°C
Feststoffgehalt im Frischextrakt :	27,1 %
Trockenstoffgehalt im Konzentrat :	39,3 %
Eiskonzentration :	33,3 %
Kältemittelverdampfungstemperatur :	-14°C
Verweilzeit im Kristallisator :	1,3 h
Eiskristallgrösse :	0,2 bis 0,33 mm
Eisaufristung :	35 kg/qmh

Einfrierwalze

Verdampfungstemperatur :	- 50°C
Schichtstärke :	22 mm
Eisbreizulaufumlauftemperatur :	- 6,7°C
Einfrierzeit :	24 min
mittlere Temperatur des eingefrorenen Produktes :	-36°C
spezifische Einfrierleistung :	45 kg/qmh

Die Vorteile dieses Einfrierverfahrens sind im wesentlichen folgende :

- Hohe spezifische Einfrierleistungen, bei Extrakten zwischen 20-28% Feststoffgehalt etwa 38 bis 48kg/qmh;
- unkomplizierter Aufbau, dadurch störungsfreier Betrieb möglich;
- geringer Platzbedarf (nur 30% der Fläche, die für ein leistungsgleiches Einfrierband benötigt wird;
- niedrigere Investitionskosten (ca. 50% des Wertes des leistungsgleichen Einfrierbandes).

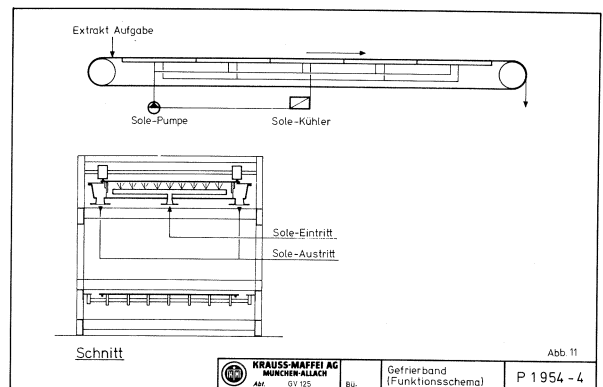
Ausserdem ist erwähnenswert, dass Einfrierwalzen in Kühlräumen bei Temperaturen von nur -6°C bis 8°C aufgestellt werden, während für die Einfrierbänder Tiefkühlräume notwendig sind.

Nachteilig erweist sich bei der Kombination Kratzkühler

/Einfrierwalze, dass nur 3 Temperaturzonen möglich sind, wobei eine Aufheizung der Walzenoberfläche im Bereich der Produktaufgabe nur kurzzeitig aufrechterhalten werden kann. Dadurch ist es selbst bei optimalem Betrieb der Anlage nur möglich braune bis dunkelbraune Farbkvalitäten (RAL 8017) zu erreichen. Schwarzbraune Farbtönen, wie sie heute einige gefriergetrocknete Kaffeearten aufweisen, sind heute erzielbar.

Einfrierband

Einfrierbänder werden heute bevorzugt eingesetzt bei der Einfrierung hochkonzentrierter Extrakte, z.B. 35 bis 40 prozentige Konzentrate, die vor der Einfrierung geschäumt werden. Die Schäumung (meist mit Luft oder Stickstoff) erfolgt vor der Aufgabe des Produktes auf das Band in sogenannten Softern, wie sie in der Eiscreme-Industrie üblich sind. Dabei wird das vorgekühlte Konzentrat auf etwa +2 bis +3°C abgekühlt. Anschliessend wird die Softcreme in einen gekühlten Mischtank gepumpt und hier mit dem rührgeführten Feinanteil aus der Siebung vermischt. Der Zufluss der Feinanteile muss dabei gleichmässig erfolgen, weil dadurch das Schüttgewicht beeinflusst wird. Anschliessend erfolgt die Aufgabe der Softcreme auf das Einfrierband. Dieses Einfrierband besteht im wesentlichen aus einem Transportband aus rostfreiem Stahl, das auf seiner Oberfläche das Produkt befördert und von unten mit Sole umspült wird (Abb.11).



Das Stahlband wird über 2 Endtrommeln geführt, die auf Spannstationen gelagert sind, um die nötige Bandspannung aufzubringen. Unterhalb des Bandes befinden sich Kühl tanks mit Düsen systemen. Die Sole wird gegen das Band gesprüht und nimmt durch das Bad die Produktwärme auf. Zur Erreichung der gewünschten dunklen Produktfarbe wird das Band in mehrere Temperaturzonen aufgeteilt, die durch unterschiedlich temperierte Solekreisläufe erreicht werden. Das Band selbst wird dann von einem Isoliertunnel umgeben, in dem durch Luftkühler eine Temperatur von -40°C aufrechterhalten wird.

Eine industrielle Anlage zur Einfrierung eines 40prozentigen Kaffeekonzentrates arbeitet mit folgenden Betriebs

daten:

Konzentratzulauftemperatur zum Band :	- 3°C		
Konzentratdichte (nach der Schäumung):	700 g/l		
Schichthöhe :	15 mm		
Einfrierzeit :	30 min		
Temperaturzonen :	5 Std.		
Sole-Eintrittstemperatur :			
Zone 1	- 10°C	ca.	6 min
Zone 2	- 15°C	ca.	6 min
Zone 3	- 23°C	ca.	6 min
Zone 4	- 35°C	ca.	6 min
Zone 5	- 48°C	ca.	6 min
Temperatur des gefrorenen Produktes :	ca. -40°C		
spezifische Einfrierleistung :	20 bis 22 kg/qmh		

GEFRIERTROCKNUNG

Ich komme nun zu dem eigentlichen und wichtigen Verfahrensschritt der Trocknung des eingefrorenen Produktes.

Man unterscheidet heute zwischen dem konventionellen diskontinuierlichen oder quasi-kontinuierlichen Gefrier-trocknungsverfahren oder dem kontinuierlichen dynamischen Gefrier-trocknungsverfahren.

Konventionelle Gefrier-trocknung

Unter konventionellem Gefrier-trocknen versteht man heute die bekannten Methoden des Trocknens in Schalen, Taschen und Behältern, bei denen das Produkt im Ruhezustand verharret, auch statische Gefrier-trocknung genannt. Diese statische Gefrier-trocknung erfolgt meist in diskontinuierlich betriebenen Vakuum-trockenschränken oder in zylindrischen Vakuumkammern (Abb. 12).

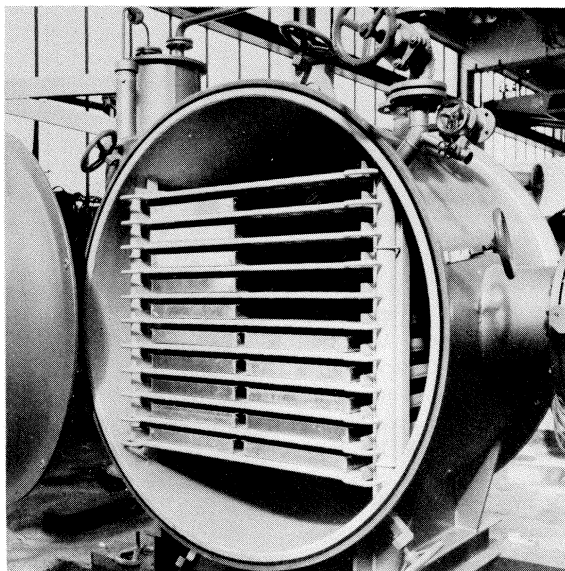


Abb. 12 Diskontinuierliche Gefrier-trocknungskammer

Die mit tiefgefrorenem Produkt gefüllten Schalen oder Bleche werden in diesen Trocknern auf Heizflächen abgesetzt oder zwischen Heizflächen auf ein Traggerüst geschoben.

Da in den letzten Jahren grössere Durchsatzleistungen, insbesondere auf dem Lebensmittelsektor, verlangt werden ging man dazu über, mehrere zylindrische Vakuumkammern zu einem Tunnel aneinanderzureihen und an Beginn und am Ende dieses Tunnels eine Schleusenkammer mit vakuumdichten Schiebern anzuordnen. Diese Kammern dienen dazu, Hängewagen ein- oder auszufahren, in welche Schalen zur Aufnahme des Produktes eingeschoben werden. Während der Gesamttrocknungszeit laufen nun mehrere Wagen in einem Gleis hängend und von Transportketten angetrieben schubartig durch den Tunnel. Die Arme der Wagen mit daranhängenden Schalen ragen dabei kammertypisch zwischen die nach innen stehenden Heizplatten. Der jeweilige Transportweg besteht aus einer Wagenlänge und dann senkt sich das vorher angehobene Gleis, so dass alle Wagen einige Zentimeter sinken, bis die Schalen auf den Heizplatten aufsitzen.

Die Wärmeabfuhr erfolgt hauptsächlich durch Kontakt mit der beheizten Stellfläche.

Die Produkte trocknen im allgemeinen in der, der Heizfläche zugewandten Seite zuerst aus. Bedingt durch die sehr geringe Wärmeleitfähigkeit der Trockengutschicht, stellt sich in dieser ein grosser Temperaturgradient ein so dass die Oberflächentemperatur des Gutes in die Grössenordnung der Heizflächentemperatur kommt. Das bedeutet, dass die Heizflächentemperatur kurz nach Beginn der Trocknung zur Vermeidung von Produktschädigungen auf die maximal zulässige Produkttemperatur gesenkt werden muss, was letztlich eine lange Trocknungszeit und damit eine niedrige spezifische Heizflächenleistung bewirkt.

Ein Beispiel soll dies verdeutlichen (Abb. 13).

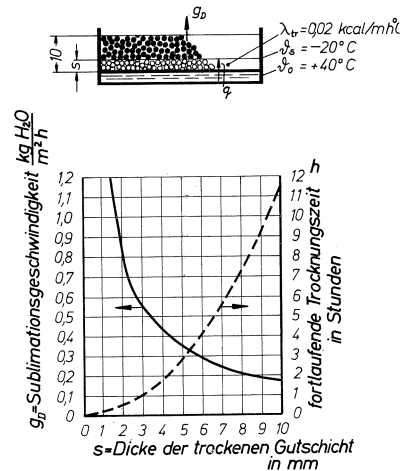


Bild 13 Sublimationsgeschwindigkeit einer ruhenden Produktschicht

Ein eingefrorenes Granulathaufwerk ruht in einer Schicht von 10mm auf einer Heizfläche und empfängt die Sublimationswärme q . Der entweichende Dampf strömt durch das noch nicht trockene Granulat nach oben. Die Wärme muss durch die jeweils trockene Produktschicht geleitet werden. Die Wärmeleitfähigkeit der Trockengüter kann mit etwa $\lambda = 0,02 \text{ kcal/mh}^\circ\text{C}$ für Vakua, wie sie bei der Gefriertrocknung üblich sind, angenommen werden. Die Sublimationstemperatur $\vartheta_s = -20^\circ\text{C}$ und das Produkt an der Heizfläche habe die max. zulässige Temperatur von $\vartheta_o = +40^\circ\text{C}$. Bei Annahme eines nahezu geradelinigen Temperaturprofils gilt für die Sublimationsgeschwindigkeit g_D in Kilogramm Eis/ m^2h mit der Sublimationswärme r_s ca. 680 kcal/kg .

$$g_D = \frac{q}{r_s} = \frac{\lambda}{r_s} \cdot (\vartheta_o - \vartheta_s) \cdot \frac{1}{s}$$

In Abb.13 erkennt man, dass zu Beginn der Trocknung bis etwa 2mm Trockenprodukt-Schichtstärke die Sublimationsleistung grösser $1 \text{ kg Eis/m}^2\text{h}$ ist und anschliessend stark abfällt. Nimmt man ferner an, dass das auf dem Blech ruhende Granulat ein Schüttgewicht von $0,6 \text{ g/cm}^3$ und einen Feuchtigkeitsgehalt von $66,7\%$ hat, dann befinden sich auf die 10mm Produktschicht verteilt 4 kg Eis auf 1 qm Heizfläche. Hiermit lässt sich nun die jeweilige Trocknungszeit bestimmen, die additiv in Bild 13 über der Stärke der trockenen Gutschicht aufgetragen ist. In diesem Bild ergibt sich eine Trocknungszeit von $11,6$ Stunden bei einer mittleren Sublimationsgeschwindigkeit von ca. $0,35 \text{ kg Eis m}^2\text{h}$. Bedenkt man, dass zusätzlich auch ein Grossteil der sorptiv gebundenen Feuchte zu entfernen ist, so ist eine weitere Verlängerung der Trocknungszeit zu erwarten und vor allem eine Ubertrocknung der Randzonen zu befürchten, während an den tiefsten Stellen eine noch zu hohe Feuchtigkeit herrscht.

Dynamische Gefriertrocknung

Es ergibt sich nun die Frage, wie die spezifische Heizflächenleistung gesteigert werden kann, ohne dabei eine Temperaturschädigung des Produktes oder ein örtliches Aufschmelzen durch lokalen Druckanstieg bei zu intensiver Wärmezufuhr zu haben.

Setzt man voraus, dass eine Verringerung des Teilchendurchmessers und eine Erhöhung des Dampfdruckes in der Trocknungskammer (auch dies bringt eine Verkürzung der Trocknungszeit mit sich) nicht mehr möglich ist, so kann die spezifische Heizflächenleistung nur mehr durch Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen Heizfläche und Produkt gesteigert werden. Für die Praxis heisst dies, dass das Produkt während der Trocknung nicht auf der Heizfläche ruhen darf, sondern umgelagert werden muss. Dies wiederum erfordert ein granuliertes oder kleinstückiges Produkt. Befindet sich ein gefrorenes Granulat auf einer Heizfläche in Bewegung, wobei es auf dieser ständig umgelagert wird, so hat jeweils ein Granulatteilchen nur kurzfristig punktförmigen Kontakt mit der Heizfläche. Es erwärmt sich dort örtlich und wird, bevor es eine

Ubertemperatur bekommen kann, durch den steten Umlagerungsprozess wieder zwischen die anderen Granulatteilchen eingebettet, so dass sich von neuem frische Berührungspunkte mit der Kontaktheizfläche ergeben. Hierdurch kann sich die Temperatur des örtlich erwärmten Produktteilchens wieder ausgleichen. Daher sind Ubertemperaturen temperatempfindlicher Güter ausgeschlossen. Abgesehen davon, dass die Wärmeübergangswiderstände wesentlich geringer als bei ruhendem Produkt, kann die Heizflächentemperatur während des überwiegenden Teils des Trocknungsprozesses höher als die max. zulässige Produkttemperatur gehalten werden. Die somit übertragene Wärme bewirkt eine wesentlich höhere Sublimationsleistung bei Verkürzung der Trocknungszeit. Dies wiederum begünstigt die Erhaltung leicht flüchtiger Aromastandteile bei Lebensmitteln innerhalb des Produktes.

Gesetzmässigkeit der Wärmeübertragung ; bei bewegter Produktschicht

Der physikalische Grundvorgang der Wärmeübertragung zwischen der Heizfläche und den Produktpartikeln kann mit den Gesetzen des kurzfristigen Kontaktes zweier Körper von anfänglich verschiedener Temperatur behandelt werden.

Nimmt man an, dass die Heizfläche konstante Temperatur ϑ_H habe, und dass die Produktoberflächentemperatur jeweils direkt nach einer Umlagerung, d.h. zu Beginn des Kontaktzeitraumes t zwischen 2 Umlagerungen ϑ_o betrage, dann gilt für die während der Zeit t ausgetauschte Wärmemenge q die Beziehung

$$q = \frac{\lambda}{\sqrt{\eta}} \cdot \sqrt{\lambda \cdot c \cdot \rho} \cdot \sqrt{t} \cdot (\vartheta_H - \vartheta_o)$$

Der Ausdruck $\sqrt{\lambda \cdot c \cdot \rho}$, in dem λ die Wärmeleitfähigkeit, c die spezifische Wärme und ρ die Dichte des zu trocknenden Produktes sind, ist die Wärmeeindringzahl nur von Stoffeigenschaften abhängig ist. Der äquivalente Wärmeübergang-Koeffizient α_B wird somit

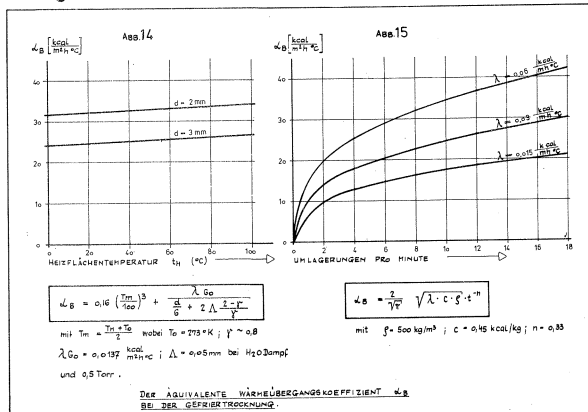
$$\alpha_B = \frac{2}{\sqrt{\eta}} \cdot \sqrt{\lambda \cdot c \cdot \rho} \cdot t^{-0,5}$$

Aus dieser Beziehung ist ersichtlich, dass um so mehr Wärme in das Gut geleitet wird, je häufiger dieses pro Zeiteinheit umgelagert wird. Versuche bei unterschiedlicher Kontaktzeit ergaben jedoch Abweichungen von dieser Beziehung, die mit Verkürzung dieser Kontaktzeit zunehmen. Dieser Erscheinung kann nur so erklärt werden, dass das Produkt nicht ideal nach einer Umlagerung durchmischt ist und somit in Wirklichkeit eine kleinere wirksame Temperaturdifferenz ϑ_H minus ϑ_o herrscht. Da die Abweichung mit Kontaktzeitverkürzung zunimmt, wurde der sogenannte Grad der unvollständigen Durchmischung durch Aenderung des Exponenten für die Zeit der Einwirkungsdauer ausgedrückt. Experimentell wurde folgende Beziehung gefunden :

$$\lambda_B = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\lambda \cdot c \cdot \rho} \cdot t^{-0,33} = 4,36 \sqrt{\lambda \cdot c \cdot \rho} \cdot \sqrt[3]{U}$$

Hierin ist U die Zahl der Umlagerungen pro Minute.

Die Produkte, die in Granulatformgefriergetrocknet werden, haben im allgemeinen zu Beginn der Trocknung spezifische Wärmen von $c = \text{etwa } 0,45 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$, Dichten $\rho = 400 \text{ kg/m}^3$ und gasdruckunabhängige Wärmeleitfähigkeiten von $\lambda = 0,01 \text{ bis } 0,06 \text{ kcal/mh}^\circ\text{C}$. Die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl von der Umlagerungshäufigkeit ist aus Abb. 14 ersichtlich.



Eine andere mögliche Betrachtungsweise für die äquivalente Wärmeübergangszahl ist in Abb. 15 dargestellt.

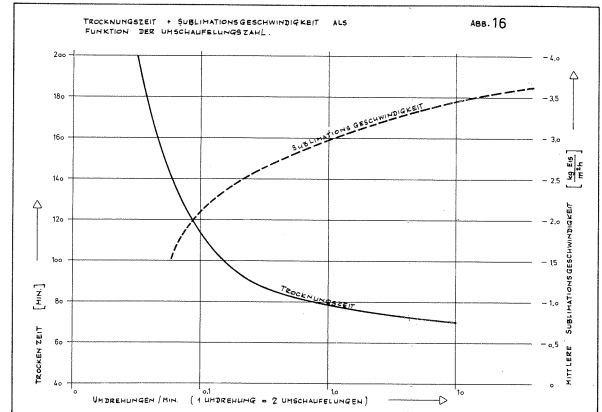
Diese Abbildung basiert auf folgender Gleichung:

$$\lambda_B = 0,16 \cdot \left(\frac{T_m}{100} \right)^3 + \frac{\lambda G_0}{d + 2\lambda \cdot \frac{2-\sigma}{\rho}}$$

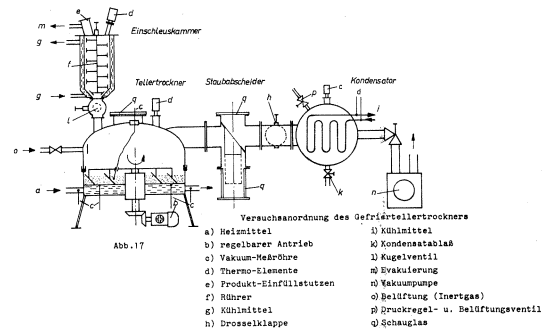
Das erste Glied dieser Gleichung berücksichtigt den Strahlungsanteil, wobei T_m die mittlere absolute Temperatur zwischen Heizfläche und Produktoberfläche ist und das zweite Glied die molekulare Wärmeleitfähigkeit. Die gasdruckunabhängige Wärmeleitfähigkeit des Dampfes ist λ_{G_0} . Die Gasdruckabhängigkeit der molekularen Wärmeleitung wurde mit dem Nenner berücksichtigt, in dem λ die mittlere Weglänge der Dampfmoleküle und σ ein Akkomodationskoeffizient ist, der die Unvollkommenheit oder Vollkommenheit des Energieaustausches von auf eine Wand auftreffenden Gasmolekülen berücksichtigt. d stellt den mittleren Korndurchmesser dar und das Verhältnis $\frac{d}{\rho}$ bedeutet den mittleren integralen Abstand der Partikel vom Durchmesser d zur Heizfläche.

Letztlich gesehen sollen beide Berechnungen einen Anhalt über die komplizierten Wärmeübergangsvorgänge geben; sie können keinesfalls zur exakten Berechnung dienen. Die Ursache ist darin zu sehen, dass bei den Betrachtungen ein entscheidender Einfluss unberücksichtigt blieb, nämlich die nicht zu vernachlässigende Dampfbewegung an der Kontaktheizfläche. Diese ist während eines grossen Teils der Trocknungszeit derartig heftig, dass die Produktteilchen auf der Heizfläche durch den auströmenden Dampf zu vibrieren beginnen.

Welchen Einfluss die Bewegung des Trockengutes während der Trocknung auf die Trocknungszeit und die spezifische Heizflächenleistung hat zeigt Abb. 16.



Grundlage hierfür sind Gefriertrocknungsversuche mit einem gefrorenen, etwa 73 Gewichtsprozent Wasser enthaltendes Kaffeegranulat auf einer kleinen tellerförmigen Gefriertrocknungsanlage, Abb. 17.



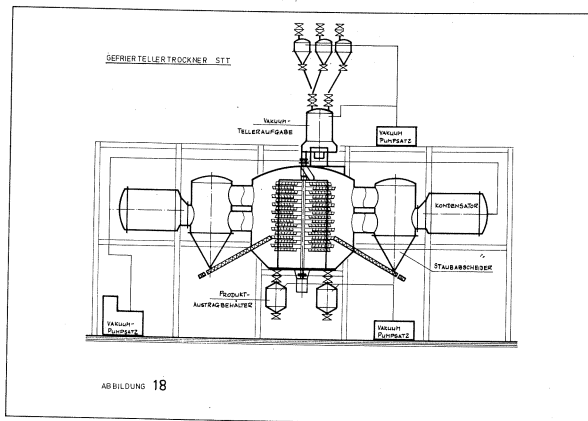
Die Kontaktheizfläche ist eine beheizbare Ringfläche. Auf dieser Ringfläche kreisen Schaufeln, die das Produkt bei jeder Umdrehung zweimal umlagern. Sie sind so gestellt, dass sie einmal das Produkt von innen nach aussen und das andere Mal von aussen nach innen umschaukeln. Die Drehzahl ist über ein Regelgetriebe einstellbar. Über der Heizfläche wird durch die Vakuumhaube die Gefriertrocknungskammer gebildet, von der ein Anschluss zu einem Kondensator und weiter zur Vakuumpumpe führt. In dem Kondensator werden die im Trockner entstehenden Dämpfe bei Temperaturen niedergeschlagen, die im allgemeinen ca. 20°C tiefer als die Sublimationstemperaturen im Trockner sind. Das zu trocknende Produkt wird mittels einer Schleuse in den schon vorevakuierten Trockner eingetragen. Ausser der direkten Messung der Heizmittel- und der Kondensator-Temperaturen kann die Heizflächentemperatur durch ein in der Kontaktheizfläche eingelötetes Thermo-Element und die Produkttemperatur (Granulatoberflächentemperatur) durch ein im Produkt ge-

meinsam mit dem Schaufelwerk rotierendes Thermo - Element gemessen und fortlaufend registriert werden. Aus Abb. 16 ist klar zu erkennen, dass mit zunehmender Umschauelungszahl die Trocknungszeit anfangs stark später nur mehr wenig abnimmt. Die spezifische Sublimationsgeschwindigkeit zeigt hingegen ein umgekehrt proportionales Verhalten. Das nahezu konstante Verhalten der Trocknungszeit mit zunehmender Umschauelungshäufigkeit erklärt sich - wie bereits schon erläutert - durch den verminderten Kontakt der Produktteilchen mit zunehmender spezifischer Sublimationsleistung mit der Heizfläche durch die grossen Dampfvolumina.

Kontinuierliche und dynamische Gefriertrocknung nach dem KRAUSS MAFFEI Tellerrocknerprinzip

Der Gefriertellerrockner

Für die technische Durchführung des dynamischen Gefriertrocknungsprinzips hat sich der seit vielen Jahren bekannte Tellerrockner (Abb.18) durchgesetzt.



Der Tellerrockner besteht aus übereinanderliegenden Ringheizflächen, den Tellern, die mit warmen Wasser Dampf oder Öl beheizt werden können. In der Mitte (Abb.19) kreist eine Welle, an der Arme mit Schaufeln angeordnet sind.

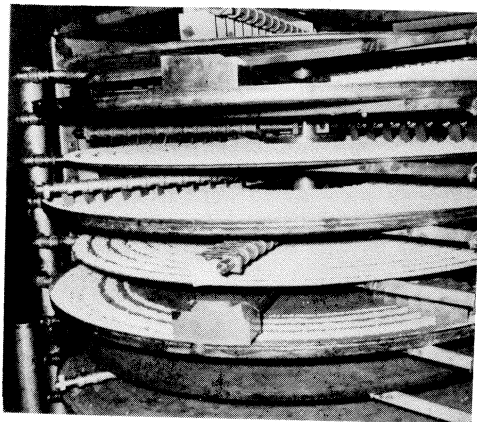
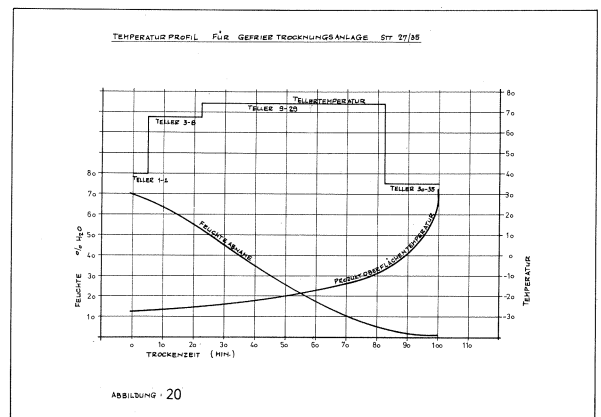


Abb. 19 Blick in das Innere eines Tellerrockners

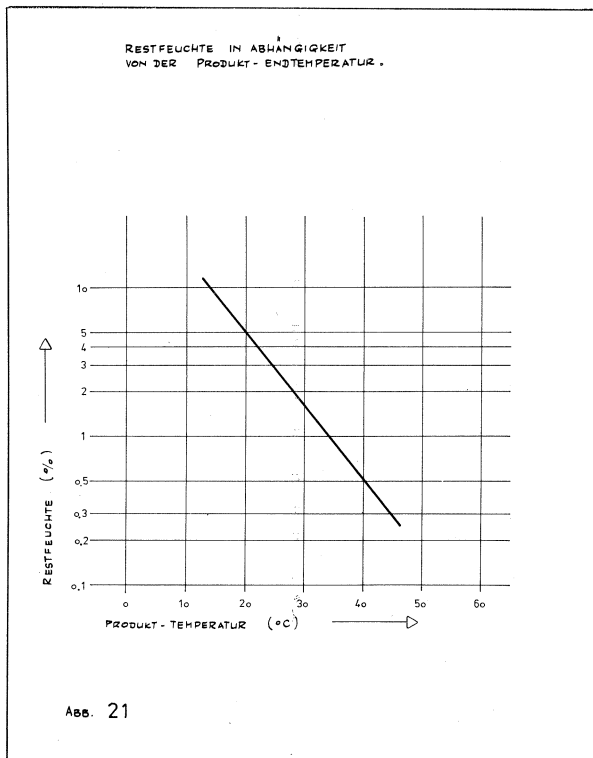
Das Produkt wird von den Schaufeln erfasst und unter stetem Umlagern nach aussen gefördert, wo es über den äusseren Tellerrand auf den nächsten darunter liegenden Teller fällt. Dort wird es wieder von Schaufeln erfasst, nach innen umgelagert und weitertransportiert, wobei es dann über den inneren Tellerrand auf den darunter liegenden Teller fällt, der die Grösse hat wie der obere. So wird das Produkt meanderartig durch den Trockner transportiert.

Durch unterschiedliche Beheizung der Teller kann der Trockner in Temperaturzonen aufgeteilt und so den Erfordernissen des Produktes optimal Rechnung getragen werden.

Ein typisches Temperaturprofil einer Produktionsanlage für ein Kaffeegranulat zeigt Abb. 20.



Wie zu ersehen ist, werden die ersten Teller niedriger beheizt, um eine zu intensive Sublimation zu verhindern, denn die grossen Dampf-Volumina bei dem herrschenden Vakuum, insbesondere bei wasserfeuchten Produkten würden nämlich bei entsprechend grossen Dampfgeschwindigkeiten einen Teil des feineren Produktes mitreissen. Im anschliessend grössten Teil des Trockners herrscht eine relativ hohe Heizflächentemperatur, die aufgrund der Umlagerung des Produktes auf den Tellern zu keiner Produktschädigung führt. Erst am Ende der Trocknung, wo das Produkt bereits weitgehendst trocken ist und Heizflächentemperatur annehmen könnte, wird die Temperatur abgesenkt. Es ist hieraus klar ersichtlich, dass durch Produktumlagerung die Temperaturdifferenz zwischen Heizfläche und dem Produkt bis fast zum Trocknungsende gross gehalten werden kann. Einen sehr wichtigen Hinweis über den Ablauf der Trocknung liefern Widerstandsthermometer, welche mit dem Schaufelwerk auf den Tellern mitrotieren und die in das zu trocknende Produkt-Temperatur und zeigen an, ob der Trocknungsprozess temperaturmässig richtig verläuft. Ausserdem ist mit der Produkttemperaturkontrolle vor allem am Ende des Trockners auch ein Mass (Abb.21) für den Restfeuchtgehalt gegeben.

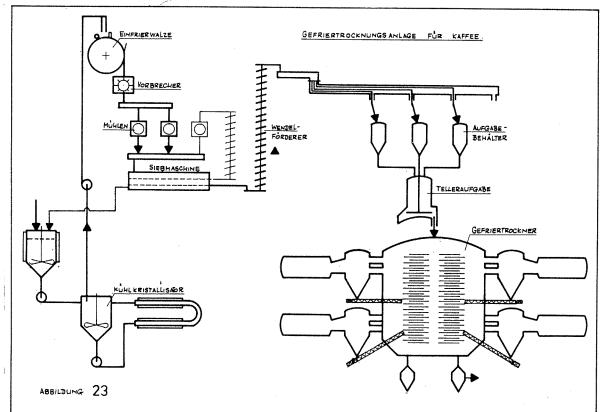


Man hat damit - wie in keinem anderen Gefrier-trocknungsprozess - ein Mittel, den Trocknungsvorgang zu beobachten, zu steuern und zu optimieren. Die Durchflusszeit und die Durchflussmenge des Produktes sind den Erfordernissen entsprechend stufenlos regelbar.

Die Oberfläche der Teller wird bei vielen Anwendungen fällen, insbesondere bei der Lebensmittel-trocknung, mit einem aufgesinterten Spezial-Teflon-Belag versehen, der ein Ankleben des Produktes und auch den Abrieb vermeiden hilft.

Der Gehäusedurchmesser des Trockners ist relativ gross, um die Dampfgeschwindigkeit zwischen den Tellern und der Gehäusewand niedrig zu halten.

Produktionsanlagen, die auf diesen Prinzip beruhen, wurden bereits mit 35 Tellern gebaut, wobei jeder Teller 5m^2 Heizfläche besitzt, also insgesamt 175m^2 . Für eine mittlere Sublimationsleistung von 3kg Eis/qmh können also mit einer solchen Anlage 12.600 kg Eis/24 sublimiert werden. Dies entspricht einer Frischproduktmenge, bei $66,5\%$ Anfangswassergehalt, von 19 t/24h .



Aufgabe- und Einschleuse-System des Trockners

Das für die Trocknung bestimmte Granulat kommt kontinuierlich über die Fördereinrichtung aus dem Kühlraum und durchläuft nach Einschleusung den Trockner ebenfalls kontinuierlich. Es wurde daher ein Schleusensystem entworfen, welches den stetig kommenden Produktstrom aufnimmt, bunkert und anschliessend kontinuierlich in den Teller-trockner einträgt.

Zu diesem Zweck sind über dem Trockner noch im Kühlraum stehend 3 Behälter angeordnet, in die wechselweise das gefrorene Granulat eingefüllt wird. Ist jeweils 1 Behälter gefüllt, wird er durch Vakuumschieber vom Produktstrom getrennt und evakuiert. Wenn das gleiche Vakuum wie im Teller-trockner erreicht ist, wird durch Öffnen von Vakuumschiebern am Behälteraustritt die Produktmenge in einen nachgeschalteten, ständig unter Vakuum stehenden Dosierbunker ausgetragen. Von hier wird das Produkt mittels einer regelbaren Schnecke kontinuierlich in den Teller-trockner eingespeist. Die 3 über dem Dosierbunker stehenden Aufgabe- bzw. Einschleuse-behälter werden wechselweise betrieben, so dass keine Unterbrechung des kontinuierlichen Produktzu- und Abflusses erfolgt.

Produktaustrag

Unterhalb des Trockners befinden sich 2 Austragschleusen-behälter, die wechselweise in Betrieb sind. Jeweils 1 Behälter steht in Verbindung mit dem Trockner und nimmt das getrocknete Produkt auf. Ist der Behälter gefüllt, wird er durch Vakuumschieber vom Trockner abgetrennt und mit Luft oder oftmals auch mit Stickstoff wegen der damit verbundenen besseren Haltbarkeit des Trockenproduktes begast. Die Behälter haben ein Austragsorgan am Boden, durch welches die Entleerung erfolgt.

Eiskondensatoren

Die im Trockner entstehenden Dämpfe werden über mehrere grosse Austrittsstutzen Kondensatoren zugeleitet, welche bei Temperaturen von -30 bis -55°C betrieben werden. Dort werden diese Dämpfe wieder zu Eis nie

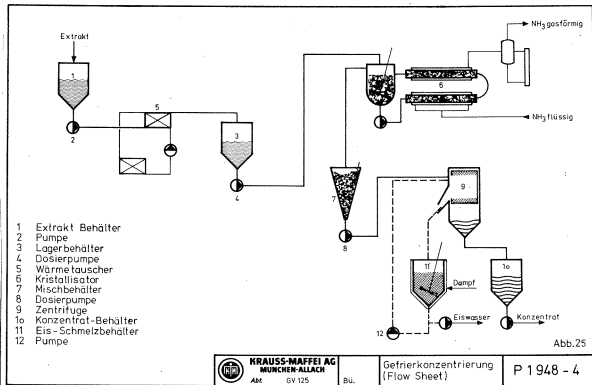
dergeschlagen, d.h. kondensiert. Mit neu entwickelten Staubabscheidern, die zwischen den Tellern und den Kondensatoren angeordnet sind, werden Produktverluste durch vom Dampf mitgeführten Feinanteil verschwindend klein gehalten. Die Kondensatoren werden in gewissen Zeitabständen wechselweise durch eine Vakuumklappe vom Trockner getrennt. Das Eis wird durch direktes Einleiten von Dampf in das Vakuum abgetaut und das Abtauwasser nach Belüftung entzogen. Der Kondensator wird wieder gekühlt, evakuiert und anschliessend durch Öffnen der Klappe dem Trockner zugeschaltet.

GEFRIERKONZENTRIERUNG

Die Gefrierkonzentrierung von Kaffee-Extrakt in Verbindung mit anschliessender Gefrietrocknung gewinnt mehr und mehr Bedeutung durch die Rationalisierung der Kaffee Hersteller und die Forderung des Verbrauchers nach besserer Qualität.

Da im Rahmen dieses Symposiums ein Vortrag gehalten wird, der näher auf die physikalischen Grundlagen der Gefrierkonzentrierung eingeht, soll hier nur über Optimierungs-Untersuchungen berichtet werden, die sich mit der Eisabtrennung aus Kaffee-Konzentrat mittels Zentrifugierung befassen.

Abb. 25 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensbild einer konventionellen Gefrierkonzentrierungsanlage, die mit einer Zentrifuge zur Eisabtrennung ausgerüstet ist.



Der Extrakt wird aus einem vorhandenen Extraktlager (1) mit einer Pumpe (2) abgezogen und zum Extrakt-Behälter (3) gepumpt. Beim Durchfluss durch den Wärmeaustauscher (5) wird der Extrakt bis nahe an den Gefrierpunkt abgekühlt. Als Kühlmittel dient dabei Sole. Die Extraktpumpe (2) wird von einem Füllstandscharter in Behälter (3) geschaltet.

Der im Behälter (3) lagernde kalte Extrakt wird von einer Dosierpumpe (4) abgezogen und in den Kristallisator (6) dosiert. Hier wird die zu entfernende Wassermenge zu Eis kristallisiert. Die entsprechende Wärmemenge wird über Ammoniak abgenommen.

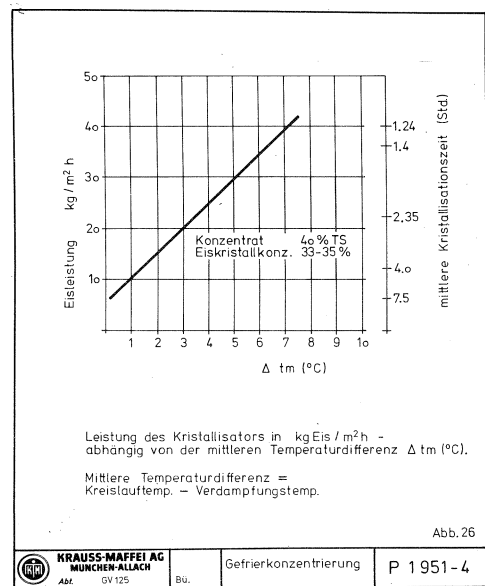
Die entsprechende Verdampfungstemperatur der Wärmeaustauschröhre des Kristallisators wird durch eine manuell einstellbare Saugdruck-Regelung fixiert. Das in dem Kristallisator erzeugte Eis-Extraktgemisch läuft in den Spezialbehälter (7) über.

Zur Unterstützung der Kristallisation wird ein Teil des Eis-Extraktgemisches innerhalb des Kristallisators im Kreis geführt, um eine Keimbildung zu begünstigen. Das im Mischer (7) ruhende Eis-Extraktgemisch wird von Pumpe (8) abgezogen und entsprechend dem Arbeitstakt zu der Zentrifuge (9) gefördert. Hier wird durch Filtration das Eis vom Extrakt getrennt. Der abgetrennte Eiskristall-Filtekuchen wird mit Eiswasser gewaschen. Das filtrierte Konzentrat wird im Konzentratbehälter (10) gesammelt. Die abgetrennten Eiskristalle werden automatisch ausgeschaltet und im Eisbehälter (11) mit Dampf aufgeschmolzen.

Das Eiswasser wird über eine Pumpe (12) zur Zentrifuge gepumpt und dient hier zur Waschung des abgeschleuderten Eises.

Da die Wirtschaftlichkeit der Gefrierkonzentrierung im wesentlichen von den Trockenstoffverlusten abhängig ist, gilt es bei einer derartig aufgebauten Anlage so zu kristallisieren, dass gut abtrennbare Kristalle erhalten und diese in der Zentrifuge mit ausreichenden Wassermengen gewaschen werden.

Als Kristallisator hat sich der schon als Vorstufe zur Walzeneinfrierung beschriebene Kratzkühler bewährt. Abb. 26 zeigt die Eisleistung dieses Kristallisators in kg/qmh für ein Konzentrat mit 40% Trockenstoff bei einer Eiskristallkonzentration von 32 bis 35% in Abhängigkeit von der mittleren Temperaturdifferenz (Kreislauf temperatur der Kaffeekonzentrat-Eiskristallsuspension minus Verdampfungstemperatur des Kältemittels).



Ebenfalls aufgetragen wurde die mittlere Verweilzeit der Eiskristallsuspension im Kristallisator. Bei Eisleistungen unter 20 kg/qmh, also Verweilzeiten von etwa 2,5 Std. im Kristallisator erhält man Eiskristalle, die im Bereich von 0,4 bis 0,6 mm liegen. Diese Kristalle lassen sich prinzipiell mit Filtrations-Zentrifugen, z.B. Schäl-Schub und Siebschnecken-Zentrifugen, die Waschprozesse zu lassen, abschleudern. Bei höheren spezifischen Eisleistungen im Kristallisator werden feine Eiskristalle mit sehr engem Spektrum erhalten, die sich durch Zentrifugierung nicht mehr abtrennen lassen.

Es soll nun über Pilotversuche berichtet werden, die mit dem Ziel durchgeführt wurden, Kristallisation und Zentrifugierung bei einer Gefrierkonzentrationsanlage für Kaffee-Extrakt so durchzuführen, dass Ausbeuten von über 99,5% sicher erreicht werden. Die Versuche wurden auf einer Pilotanlage durchgeführt, die so gebaut war, wie anhand des allgemeinen Verfahrensfließbildes schon erläutert wurde. Die wesentlichsten Daten der Anlage waren:

Kristallisatorfläche : 5 qm
 Eisleistung : ca. 100 kg/h
 Verdampfungstemperatur des Kältemittels, geregelt, zw. -10 bis -14°C
 Trommeldurchmesser :
 Schälzentrifuge : 420 mm
 Schubzentrifuge : 300 mm
 Siebschneckenzentrifuge : 250 mm

Für jede dieser Zentrifugen wurde in Abhängigkeit vom Zentrifugalwert und in Abhängigkeit von der Waschwassermenge der Trockenstoffverlust, bezogen auf eingesetzten Feststoff, gemessen. Die Gefrierkonzentration wurde dabei von 27% Trockenstoffgehalt im Extrakt bis auf 40% Trockenstoffgehalt im Konzentrat durchgeführt.

Die Versuche brachten im wesentlichen folgende Ergebnisse:

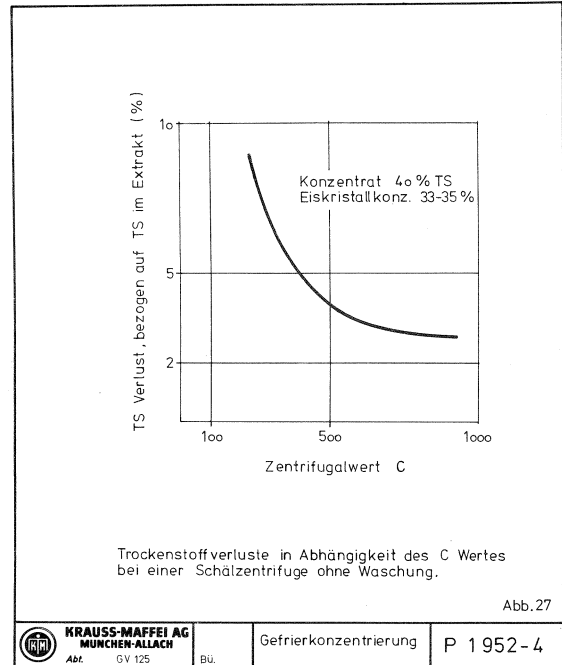
In der Siebschneckenzentrifuge kann ohne Waschung eine Trockstoffausbeute von max. 97% erreicht werden vorausgesetzt, dass die Zentrifuge mit einem Zentrifugalwert von etwa 1300 g gefahren wird und die kleinstmögliche Differenzdrehzahl eingestellt wird.

Bei Einsatz einer Waschwassermenge von 10% -bezogen auf die Eiskristallmenge - liegt der Trockenstoffverlust (bezogen auf Trockenstoffgehalt im eingesetzten Extrakt) bei 2%. Eine Erhöhung der Waschwassermenge bringt keine wesentliche Verbesserung der Trockstoffausbeute mit sich.

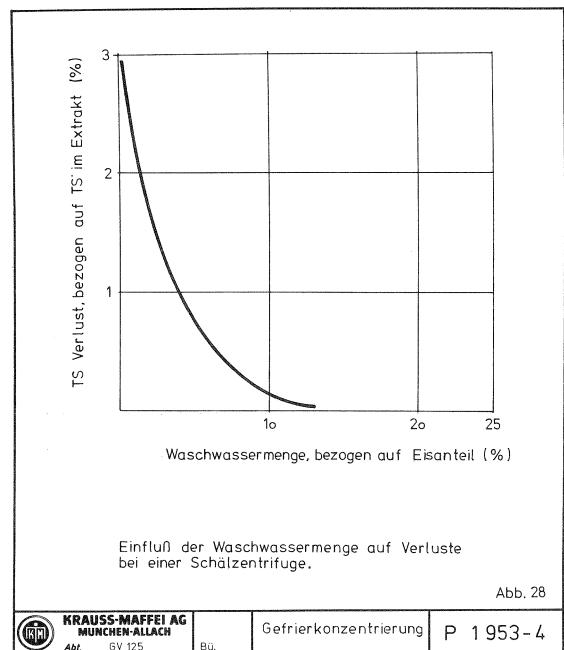
Auf die Ergebnisse mit der Schubzentrifuge, die nicht zufriedenstellend waren, will ich nicht näher eingehen.

Gute Resultate wurden auf der diskontinuierlichen Schälzentrifuge erreicht. Bei einem Zentrifugalwert von 930g wurde ohne Waschung und bei einer Schleuderzeit von 3

Minuten ein max. Trockenstoffverlust von 2% (bezogen auf Trockenstoffgehalt im eingesetzten Extrakt) festgestellt (Abb.27).



Eine Verlängerung der Schleuderzeit bzw. Erhöhung des Zentrifugalwertes brachte keine Verbesserung. Abb. 28 zeigt den Trockenstoffverlust in Abhängigkeit von der verwendeten Waschwassermenge für ein Schälzentrifuge bei konstanter Schleuderzeit von 3 Minuten und konstantem Zentrifugalwert von 930 g.



Es ist zu erkennen, dass bereits mit einer Waschwassermenge von 6,5% der Trockenstoffverlust auf 0,5% gesenkt werden kann. Die bei allen Zentrifugen mehr oder minder grosse Schaumbildung, die wegen der erforderlichen konstanten Konzentratdichte höchst unerwünscht ist kann bei der Schälzentrifuge nahezu vermieden werden, wenn die Schälzentrifuge während der Füll- und Schleuderzeit mit verringertem Zentrifugalwert $C = 225 \text{ g be}$ trieben wird. Der dabei noch anfallende, mengenmässig jedoch vernachlässigbare Schaum ist so gross porig, dass er in akzeptabler Zeit (ca. 3 Stunden) zusammensinkt und wieder verwendet werden kann.

Diese mit der Pilotanlage erzielten Ergebnisse fanden ihre volle Bestätigung im industriellen Mass-Stab.

Es ist heute möglich, konventionelle Gefrierkonzentrationsanlagen mit Schälzentrifugen auszurüsten, deren Wasch-, Schleuder- und Schälzeiten vorgegeben und voll automatisch geschält werden. In Verbindung mit dem beschriebenen Kristallisator ist es möglich Ausbeuten von über 99,5% zu erreichen und dabei einstufig von ca. 27% auf 40% zu konzentrieren.

LITERATURHINWEISE

1. Dr. KESSLER H.G., Kontakttrocknung rieselfähiger Güter bei Normaldruck und Vakuum. Chemie Ing. Technik (1969) 7.
2. Dr. KESSLER H.G., Die Sublimationstrocknung rieselfähiger Güter bei Produktumlagerung. Vakuum Technik (1969) 5.
3. Dr. MAAS H., Wie stellt man gefriergetrockneten Kaffee mit Farbe von geröstetem und gemahlenem her? Kaffee und Teemarkt (1970).
4. KRUIS K., Gefrieren von Kaffee-Extrakt. Diplomarbeit. KRAUSS-MAFFEI (1970)
5. LUTZ I.G., Abkühlgeschwindigkeit und Kristallbildung bei Kaffee-Extrakt. Patenschrift U.S.A. 3 399 061 (1968).

ORLIN P., Congélation d'essence de café et séchage à continuu par congélation sur le sechoir à plateaux. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

Le séchage par congélation essentiellement comporte deux étapes de procédé, c'est-à-dire la congélation même et le séchage par congélation suivante. Pour arriver à une production économique du café séché par congélation de coloration foncée, commençant par l'essence de café - à base des essais de congélation - il sera expliqué d'où provient la coloration claire ou foncée; d'ailleurs on donnera des exemples pour l'emploi sur des installations industrielles.

Les avantages du séchage par congélation dynamique et à continuu sont illustrés par le système du sechoir à plateaux. Les principes des couches de produit immobiles et mobiles y seront décrits au moyen d'une évolution du

coefficient de transmission de chaleur; en outre la possibilité d'une réduction du temps de séchage en regroupant les produits est expliquée.

ORLIN P., Congelación de extracto de café y liofilización continua en el secador de platos. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

La liofilización se compone principalmente de dos pasos tecnológicos, a saber la congelación y la liofilización subsiguiente. Al objeto de conseguir una producción económica de café liofilizado de color oscuro, a partir del extracto de café, basándonos en los ensayos de congelación, se explican las causas del color más claro y más oscuro del extracto congelado, dando ejemplos para plantas industriales.

Las ventajas de la liofilización continua y dinámica se explican por el ejemplo del principio del secador de platos. Se describen los principios de capas de producto inmóviles y móviles, basándose en una evaluación del coeficiente de tránsito de calor y explicando la posibilidad de reducir el tiempo de desecación agitando el producto.

ORLIN P., Freezing of coffee extract and continuous freeze drying on the plate drier. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973

Freeze-drying mainly consists of two technological processes that means freezing and subsequently freeze-drying. With a view to the economical production of freeze-dried coffee of dark color, starting from the coffee extract, based on freezing test, the causes for lighter and darker color of the frozen extract are explained and examples given for industrial plants.

The advantages of continuous and dynamic freeze-drying are explained, describing the plate drier principle. Thus the principles of immobile and moving product layers are described on the basis of evaluation of the heat transition coefficient and the possibility of reducing the drying time by product shifting is explained.

ORLIN P., Einfrieren von Kaffee-Extrakt und kontinuierliche Gefriertrocknung auf dem Tellerrockner. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés Bogotá, 4-9 juin 1973.

Bei der Gefriertrocknung handelt es sich im wesentlichen um zwei Verfahrensschritte, nämlich das Gefrieren und die anschliessende Gefriertrocknung. Im Hinblick auf eine wirtschaftliche Herstellung gefriergetrockneten Kaffees dunkler Färbung, ausgehend von Kaffee-Extrakt werden - basierend auf Einfrierversuche - die Ursachen heller und dunkler Färbung des gefrorenen Extraktes erläutert und Beispiele für Industrie-Anlagen gebracht.

Die Vorteile kontinuierlicher und dynamischer Gefrier-

trocknung werden am Beispiel des Tellertrocknerprinzips erläutert. Dabei werden die Gesetzmässigkeiten ruhen der und bewegter Produktschichten anhand einer Abschätzung der Wärmeübergangskoeffizienten beschrieben und die Möglichkeit einer Verkürzung durch Produktumlagerung erklärt.

DISKUSSION

J. OBRADOR : Qué pérdidas se producen por abrasión en este tipo de secador ?

P. ORLIN : Eine Vibration erfolgt bei diesem Prinzip nicht. Die Umlagerung des Produktes erfolgt rein mechanisch

nisch durch Schaufeltransport. Allerdings erfolgt auf den ersten Tellern, beim Durchgang einer Schaufel durch das Produkt, eine Art Fluidisierung wobei kleine Produktpartikel ohne weiteres mit dem Dampfstrom mitfliegen können. Diese Partikel fliegen in Richtung des Staubausseiders, gelangen in den Staubausscheider, in diesem sind Filtertücher angeordnet, die eine Maschenweite von etwa 11 micron haben. Produkt nur mit geringerem Durchmesser als die Maschenweite ist, gilt als Verlust. Der Verlust in einem derartigen Trockner, wobei eine ausreichend bemessene Staubausscheiderfläche vorgesehen sein muss, kann heute maximal 0,5% bezogen auf ein gesetztes Trockenstoff, angenommen werden.

PROCESSING COSTS BY FREEZE-DRYING OF COFFEE

**U. Poulsen
A/S ATLAS
Copenhagen
Denmark**



Uffe Poulsen

Industrial freeze-drying plants producing freeze-dried coffee have been in operation for several years. A considerable development of the equipment and the processes involved in these plants has taken place, but the fact still remains that freeze-drying is a rather sophisticated and expensive process, as it always requires freezing of the coffee extract at low temperature, handling of the frozen extract in low temperature surroundings and finally drying under controlled vacuum- and temperature conditions. The technique involved is quite good command ed now, and in recent years more and more plants have been installed, also in the coffee-producing countries.

This paper will be restricted to discuss the proper processing cost of the freeze-drying process, i.e. not considering the preparation line for making the coffee extract and not considering the packing and the distributing equipment.

The processing cost can mainly be divided in costs to :

- a) Utilities (oil, electricity, water, spare parts and auxiliary materials).
- b) Operating personnel.
- c) Depreciation and interest of the investment in equipment and necessary building.
- d) Loss of coffee during the process.

EXAMPLE

In order to illustrate the composition of the processing costs, I would like to give an example comparing small and big plants.

The example has been based on three different plants, i.e. a typical small industrial plant with only two batch freeze-drying cabinets, a medium-sized plant with one continuous unit, type CONRAD 300 and a larger plant with two continuous units, type CONRAD 300.

The principal difference between a batch plant and a continuous plant is that in the continuous plant there is a continuous feed of frozen coffee extract granules into the freeze-drier, and a correspondingly continuous output of freeze-dried coffee granules from the drier.

In the batch plant the frozen granules are filled into trays, which again are loaded into trolleys in a frost store. When a freeze-drying cycle is ended, the trolleys with dry product are moved out of the freeze-drier to an emptying area, and the corresponding number of trolleys with frozen granules are brought from the frost store into the freeze-drier, and a new cycle can start. A freeze-drying cycle will normally be between 6 and 9 hours.

The slide shows four batch cabinets, and one drier is just about to be charged with a trolley. You notice the area required in front of the cabinets for transporting the trolleys, and you imagine the frost store necessary to contain a buffer store of filled trolleys, as well as the necessary area for emptying and recycling these.

The CONRAD system contains no trolleys, and needs less than half the area required for a corresponding batch plant. You see in the photo a tray filled with frozen

coffee granules about to enter the CONRAD freeze drier. Simultaneously another tray leaves through the exit lock of the other end of the drier, the tray being emptied and returned to be filled again in the granulating room to be conveyed into the drier again, etc. - all automatically.

In Figure 1 the basis cost, consumptions and capacities for such plant are indicated.

BASIC FIGURES

Plant Type	2-Batch Cabinets	1-CONRAD 300	2-CONRAD 300
Price of freeze-drying machinery installed and put in operation	US\$ 850.000.-	US\$ 1.150.000.-	US\$ 2.150.000.-
Buildings necessary	US\$ 100.000.- (600m ²)	US\$ 60.000.- (350m ²)	US\$ 110.000.- (650m ²)
Consumption of electricity	7.000 KWH/24h	9.000 KWH/24 h	17.500 KWH/24 h
Consumption of heavy fuel oil	900 kg/24 h	750 kg/24 h	900 kg/24 h
Personnel : full time operators	18 men + 0,5 plant manager	10 men + 0,6 plant manager	15 men + 0.7 plant manager
Sublimation capacity	2.500 kg/24 h	4.600 kg/h 24	9.200 kg/24 h

Figure 1.

It should be noticed that the ciffers given should not be considered precise and final, but only as indications to illustrate the example.

The proportionally bigger consumption of the batch plant is mainly due to the large load variation on the refrigeration-, the vacuum- and the heat system, while the CONRAD system has an even load all the time. You will notice the proportionally substantial difference in building area required for the batch plant which is due to transport and intermediate storing of the product on trolleys in the batch plant. The handling of the trolleys is also the reason for the larger number of workers necessary in the batch plant. The number of workers is based upon a 4-shift schedule, which is necessary when operating the plant about 300 days a year. In the CONRAD no loss of coffee happens, and for reasons of comparison no loss has been calculated in the batch plant either. The utilities have very large variations of price around the world and also the salaries for the workers will vary very much from one country to another.

In regard of the depreciation and interest of the investment, several different systems and conceptions are being used. In this example is used a simple system based upon

an equal amount of depreciation each year of the depreciation period.

Concerning the interest on the investment, it is calculated as the interest in the middle of the depreciation period, i.e. interest of 50% of the investment. A middle value of each of the cost parameters has been chosen, but at the same time the calculations have been carried through with parameters giving rather low costs and parameters, giving rather high processing costs, in order to give an impression of the variations.

The actual ciffers used in the example are :

Electricity :	1,5/2/5 Us cent./ KWH
Heavy fuel oil :	30/34/38 US\$/ ton
Operator's salaries :	5000/7000/9000 US\$/year
Production manager :	10000/15000/20000 US\$/year
Depreciation of machinery :	5/10/15 years
Depreciation of buildings :	10/20/30 years
Rate of interest :	6/8/ 10% p.a.

In Figure 2 each single cost component has been calculated based upon the previous indications, and based upon 300 operation days per year.

COST PER YEAR (in US\$ 1.000.-)									
based upon 300 operation days/year									
UTILITIES	2-Batch Cabinets			1-CONRAD 300			2-CONRAD 300		
	LOW	HIGH		LOW	HIGH		LOW	HIGH	
Electricity	32	42	105	41	54	135	79	105	262
Oil	8	9	10	7	8	9	14	15	17
Maintenance and misc.	28	28	28	36	36	36	68	68	68
	<u>68</u>	<u>79</u>	<u>143</u>	<u>84</u>	<u>88</u>	<u>180</u>	<u>161</u>	<u>188</u>	<u>347</u>
<u>PERSONNEL</u>									
Operators and manager	77	116	154	46	69	90	67	95	134
<u>DEPRECIATION & INTEREST</u>									
Machinery	58	85	170	78	115	230	143	215	430
Building	3	5	10	3	3	6	4	6	11
Interest	<u>29</u>	<u>38</u>	<u>48</u>	<u>36</u>	<u>48</u>	<u>61</u>	<u>68</u>	<u>90</u>	<u>113</u>
	90	128	228	116	166	297	215	311	554
<u>GRAND TOTAL</u>	235	323	525	256	323	577	443	594	1035

Figure 2.

Concerning the point maintenance and miscellaneous, it seems that the figures indicated are a little bit on the high side.

It is quite evident that in all cases, depreciation and

interest are influencing heavily the total operations costs for the plant.

Figure 3 gives the cost per kg of water sublimated, based upon 200, 300 and 340 operation days per year.

COST PER KG OF SUBLIMATED WATER (in US cents)									
	2-Batch Cabinets			1-CONRAD 300			2-CONRAD 300		
	LOW	HIGH		LOW	HIGH		LOW	HIGH	
Based upon 200 oper. days/year									
Utilities	9.0	10.6	19.0	6.0	6.4	13.0	5.8	6.8	12.6
Personnel	15.4	23.2	30.8	5.0	7.5	9.8	3.6	5.2	7.3
Depreciation and interest	<u>18.0</u>	<u>25.6</u>	<u>45.6</u>	<u>12.6</u>	<u>18.0</u>	<u>32.3</u>	<u>11.7</u>	<u>16.9</u>	<u>30.0</u>
Total	42.4	59.4	95.4	23.6	31.9	55.0	21.1	28.9	49.9
Based upon 300 oper. days/year									
Utilities	9.0	10.6	19.0	6.0	6.4	13.0	5.8	6.8	12.6
Personnel	10.3	15.4	20.5	3.2	4.8	6.3	2.4	3.4	4.9
Depreciation and interest	<u>12.0</u>	<u>17.0</u>	<u>30.4</u>	<u>8.1</u>	<u>11.5</u>	<u>20.6</u>	<u>7.8</u>	<u>11.3</u>	<u>20.0</u>
Total	31.3	43.0	69.9	17.3	22.7	39.9	16.0	21.5	37.5
Based upon 340 oper. days/year									
Utilities	9.0	10.6	19.0	6.0	6.4	13.0	5.8	6.8	12.6
Personnel	9.0	13.7	18.1	2.9	4.4	5.7	2.2	3.0	4.3
Depreciation and interest	<u>10.6</u>	<u>15.0</u>	<u>26.8</u>	<u>7.4</u>	<u>10.6</u>	<u>19.0</u>	<u>6.7</u>	<u>10.0</u>	<u>17.7</u>
Total	28.6	39.3	63.9	16.3	21.4	37.7	14.7	19.8	34.6

Figure 3.

This Figure is probably the most illustrating. It is very clearly seen that the total processing costs in bigger units are considerably lower than in small batch plants. It is also evident that it is essential to keep the plant in operation for at least about 300 days per year, in order to arrive to a fairly low processing cost.

It appears also, independent of the different systems, that the cost of depreciation and interest is a very heavy one and this is, of course, also one of the reasons to maintain the plant in operation in a big number of days per year, in order to obtain a broader base for this expensive cost component.

Evidently, the direct cost parameters, i.e. the price of utilities, operators and investment, are varying from one country to another, and the final processing costs changing correspondingly, so the big difference in this example between the most favourable case and the most expensive one is probably quite realistic.

These processing costs are as mentioned before only related to the proper freeze-drying process and do not include the costs imposed by the roasting, extraction and packing equipment, not to mention the price of the coffee itself.

If we imagine an extraction rate a little lower than 3 : 1 the price of the raw product enters in the final product with something like 3 - 3,5 US\$ per Kg of freeze-dried coffee, so the total processing costs from green beans to packed, freeze-dried coffee could probably be around 10% of the cost of the finished freeze-dried coffee, considering that roughly 1 1/2 Kg of water shall be sublimated for each kg of freeze-dried coffee.

Figure 4 shows the same as Fig. 3 but only have the different components been divided percentwise. This gives a good impression of the decreasing influence of the investment, as the number of operation days increases.

COST PER KG OF SUBLIMATED WATER (%-wise Distribution)

	<u>2-Batch Cabinets</u>			<u>1-CONRAD 300</u>			<u>2-CONRAD 300</u>		
	LOW	HIGH		LOW	HIGH		LOW	HIGH	
Based upon 200 oper. days/year									
Utilities	21.1	17.9	20.0	25.4	20.0	23.7	27.5	23.5	25.2
Personnel	36.4	39.1	32.4	21.2	23.5	17.7	17.1	18.0	14.6
Depreciation and interest	42.5	43.0	47.6	53.4	56.5	58.6	55.4	58.5	60.2
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Based upon 300 oper. days/year									
Utilities	28.7	24.6	27.2	34.7	28.2	32.6	36.3	31.6	33.7
Personnel	32.9	35.8	29.3	18.5	21.1	15.7	15.0	15.8	13.1
Depreciation and interest	38.4	39.6	43.4	46.8	50.7	51.7	48.7	52.6	53.2
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Based upon 340 oper. days/year									
Utilities	31.5	26.9	26.9	36.8	29.9	34.4	39.4	34.3	36.4
Personnel	31.5	34.9	29.3	17.8	20.5	15.2	15.0	15.2	12.4
Depreciation and interest	37.0	38.2	41.9	45.4	49.6	50.4	45.6	50.5	51.2
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Figure 4.

GENERALITIES

The cost of the investment is very much related to the cost of money in the country, where the investment is being made or where the necessary credit is given. Of course, the price of the equipment plays an important role in this connection. Probably the two most important qualities of the equipment are that the equipment chosen

is capable of producing the product in the required quality and may be even more important, the equipment is reliable in production.

Break-downs are very expensive, maybe not so much in the sense of the repair itself, but more from the point of view that there will be a loss of benefit, as all the fixed costs continue and only part of the variable costs can be temporarily saved.

This reliability of the plant must be underlined. Very often it will be an advantage to have certain critical components installed permanent as spares and under all circumstances a certain stock of vital spares should always be kept at the factory itself, as well as a program of maintenance carried through.

Still pursuing the subject of reliability, it is advisable to assure yourself before deciding for a certain type of equipment that the equipment in question really is of simple design and reliable function, and a similar plant should be visited in order to have a first-hand impression in this respect.

In the investment is also included buildings, erection and running-in of the plant. All the different operations involved in this, must be properly and realistically planned coordinated and supervised, as many unnecessary expenses otherwise will certainly be used for these purposes.

In regard of the utilities the major cost component is the power consumption which is mainly caused by the refrigeration plant. As the major refrigeration consumption point is the ice condenser of the freeze-drying cabinets it is of particular interest to consider the condensing system. The vapour inside the cabinet must have ample space for leaving the product, passing between the heating plates and entering the condenser and passing between the condensing surfaces. If the vapour does not have good flow conditions, an extra pressure drop will be required, which again means that the evaporation temperature of the refrigerant in the ice condenser must be lower. As a reduction of the evaporation temperature say from -40 to -50°C , could very well cause higher power consumption in the range of 30%, it is quite clear that this point has a substantial interest.

The main conclusions will then be :

- Large plants are relatively considerably cheaper to operate than small plants.
- Industrial freeze-drying plant, due to the heavy influence from depreciation and interest, should be operated in the range of 300 days per year, and therefore
- the plant should be reliable in operation which involves simplicity in design and function.

POULSEN U. Coûts d'opérations de la lyophilisation du café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

On discute les différents composants du coût total d'opération pour des petites installations discontinues et pour des grandes installations continues. On présente un cas avec des variations considérables dans les paramètres qui influencent le coût d'opération et on démontre leur in-

fluence sur celui-ci. On remarquera l'importance d'avoir une installation fiable laquelle doit rester en opération au moins pendant 300 jours de l'année.

POULSEN U., Costos de procesamiento de liofilización de café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Se discuten los diferentes componentes del costo total de operación para plantas discontinuadas menores y para instalaciones continuas grandes. Se presenta un caso con variaciones esenciales de los parámetros que influyen el costo de operación y se demuestra su influencia sobre estos parámetros. Se enfatiza en la importancia de tener una planta confiable, la cual deberá permanecer en funcionamiento 300 o más días al año.

POULSEN U. Processing cost by freeze-drying of coffee. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

The paper discusses the different component of the total processing cost of minor batch plants as well as for large continuous plants. Presents a case with essential variations in the parameters influencing the processing cost, demonstrating the influence of these cost parameters. Stresses the importance of having a reliable plant, which shall be kept in operation for 300 days or more per year.

POULSEN U. Verfahrenskosten für die Gefriertrocknung des Kaffees. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Man diskutiert die verschiedenen Bestandteile der Gefriertrocknungskosten für kleinere diskontinuierliche und für grosse kontinuierliche Anlagen. Man gibt ein Beispiel mit wesentlichen Variationen der Kostenparameter und ihren Einfluss auf die Verfahrenskosten. Man unterstreicht die Wichtigkeit eine zuverlässige Anlage zu besitzen, die 300 Tage oder mehr in Betrieb sein sollte.

COMMENTARY

H.A.C. THIJSEN : I would like to make just one comment. And that is that there is a misconception that the thermal degradation in freeze-drying is less compared with other drying processes such as spray-drying. And in classical batch freeze-driers the product is staying on the tray for many hours at a temperature somewhere between 45°C and probably 70°C or 80°C . And in a spray-drier you have total residence time of your product in the drier in the order of only 10 seconds and if you compare that and you do some simple calculations you will see that the formal degradation, if you are going to treat temperature above $45-50^{\circ}\text{C}$ is considerable higher compared with a spray-drier.

PRODUCCION DE FUNGI IMPERFECTI A PARTIR DE LAS AGUAS DE DESECHO DE LOS BENEFICIOS HUMEDOS DE CAFE

- (*) C. Rolz, H. Mayorga, S. Schneider
- (*) L. Cordero, J.F. Menchú, R. Espinosa
- (**) B. Church



J.F. Menchú

INTRODUCCION

En los países que procesan el café por la vía húmeda como ocurre en Colombia, Centroamérica y Kenya se presenta el problema de la disposición de una enorme cantidad de efluentes que el proceso de beneficio del café por vía húmeda produce. El problema es particularmente serio en países como El Salvador, Costa Rica y recientemente Guatemala, en donde existen centrales que procesan la fruta producida en un área de muchos kilómetros.

- (*) Instituto Centroamericano de Investigaciones y Tecnología Industrial (ICAITI), Guatemala, C.A.
- (**) Denver Research Institute Denver, Colorado, U.S.A.

La producción de proteína microbiana (SCP) ha venido a constituir una nueva etapa en la búsqueda de fuentes de proteína no convencionales. Desde el punto de vista de la agroindustria, tanto puede pensarse en la posibilidad de utilizar esa tecnología como simple tratamiento de aguas contaminadas o bien como medio de valorizar desechos como la pulpa del café.

El presente estudio se efectuó tratando de resolver el problema de un beneficio que maneja durante la cosecha hasta 500 TM de fruta por día. Los trabajos se efectuaron en el ICAITI contando con la colaboración del Denver Research Institute y el financiamiento parcial de la Firma de Sola de El Salvador, C.A., la meta fue el tratar de producir el hongo tanto en las aguas del lavado del café ya fermentado durante el proceso, como en las aguas que se recirculan durante la fase inicial del mismo o sea en la operación de despulpado. Como se recordará en el proceso por vía húmeda de beneficiado del

café, la fruta madura se somete al despulpado o sea una operación que elimina la cáscara, quedan libres entonces los granos de café que se someten a un proceso de fermentación, luego son lavados y finalmente secados para obtener así el llamado café en pergamino. Después de seleccionar los hongos en base a su mejor desarrollo en esta clase de sustratos, se buscó la optimización de los medios, llegándose en esta primera etapa hasta la producción continua del hongo en forma aséptica. Finalmente se ensayaron dos modelos de fermentadores a escala de planta piloto con el objeto de conocer mejor el comportamiento del hongo escogido *Aspergillus oryzae* en medios no asépticos, ya que la idea es precisamente que se trabaje en esa forma en el beneficio, buscándose desde luego los diseños más simples, los cuales se ensayaron haciéndolos trabajar más de dos semanas. Durante la futura cosecha 73/74, se espera la instalación de una planta piloto a mayor escala directamente en las instalaciones comerciales para obtener suficiente material que deberá ser usado en pruebas biológicas, así como para conocer el comportamiento del hongo escogido en las condiciones particulares de ese lugar.

LOS HONGOS COMO FUENTE DE PROTEINA

La producción de levaduras para alimentación animal es una tecnología bien conocida, sin embargo es un proceso elaborado y costoso a medianas o pequeñas escalas, esta fue una de las razones para elegir los hongos en este estudio. Estos últimos crecen menos rápidamente que las levaduras, pero pueden cultivarse en medios no asépticos y resultan mucho más fáciles de cosecharse por la naturaleza de su estructura y su tamaño. Además de poseer una mejor distribución de aminoácidos, según distintos autores, entre ellos SPICER (10), (11), (12). CHURCH recientemente (1973) (3), encontró valores PER de alrededor de 2.16 para material procedente de *T. viride* y *G. deliquescens*, en comparación con 2.31 para el testigo a base de caseína.

A partir de 1954 se ha ensayado el cultivo sumergido por THATCHER (13), GRAY (4) y LITCHFIELD (5) de *fungi imperfecti* para el tratamiento o bien la transformación de desechos industriales. Más recientemente en 1972 y 1973, pueden señalarse los trabajos de CHURCH (1), (2), (3) y colaboradores, en el tratamiento de los desechos del procesado de los cereales; los trabajos con cebada del Rowett Research Institute en Inglaterra por READE (7) y SMITH (9); los efectuados con extracto de algarrobo por MITRAKOS et.al. (6) y VLITOS e IMRIE (15) y el trabajo de SPICER (10) en el tratamiento de sustratos de almidón en The Lord Rank Research Center de Inglaterra.

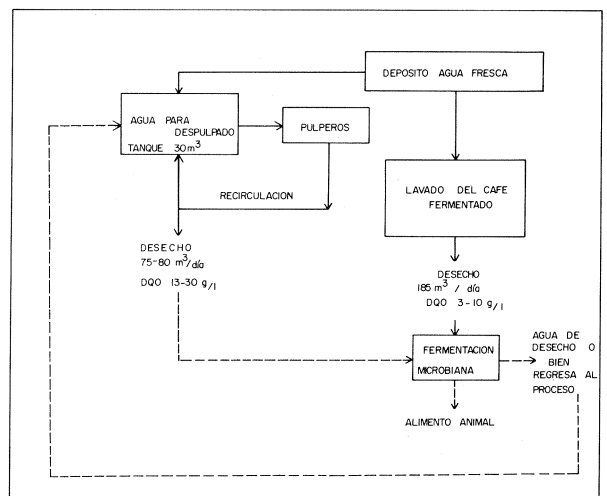
En el ICAITI se iniciaron estudios desde 1970 en cooperación en el Denver Research Institute y se contó inicialmente con el patrocinio de dos empresas que causaban problemas de contaminación debido a sus efluentes: la industria del café y la industria del alcohol, la primera por su abundante agua de lavado y de despulpado y la

segunda por la dificultad de encontrarle un uso a las vinazas (8) (14). Circunstancias legales obligaron a la industria de alcohol a buscar una solución inmediata para la vinaza, de manera que quedó pendiente la solución relativa a la industria del café.

NATURALEZA DE LAS AGUAS DE DESECHO

La naturaleza de las aguas de desecho de los beneficios húmedos de café, está relacionada directamente con la disponibilidad de agua del lugar y con la facilidad de eliminar los efluentes. Esto último está íntimamente relacionado con la localización de poblaciones, ríos y uso, topografía del terreno, etc. En el caso que dió origen a este trabajo, las condiciones principales en el uso del agua son las siguientes: Se dispone de un pozo artesiano que provee toda el agua necesaria, la cual puede ser del orden de los 265 m³ por día, durante la época de cosecha.

Esta cifra se descompone así: una parte de ella, alrededor de 80m³ se usa para la operación de arrastre de la fruta, y el despulpado de la misma. Este volumen de agua se gasta en períodos de alrededor de 18 horas. Se inicia el trabajo recirculando alrededor de 30m³ de sólidos, se diluyen con agua fresca, desechando el volumen equivalente. Véase Gráfica No. 1



Gráfica 1. Diagrama del uso de aguas en el Beneficio Moneilegre, El Salvador

Esta parte de las aguas de desecho es la llamada "agua miel", tiene un color pardo rojizo y contiene la mayor parte de las sustancias solubles de la pulpa y el mucílago que recubre los granos.

El mayor volumen de agua es utilizado en el "lavado" del café que fue fermentado, es decir, de grano de café que permanece de 24 a 36 horas dentro de una pila de fermentación. Estas aguas obviamente no tienen la riqueza en sólidos totales que las aguas de recirculación (agua miel), sin embargo, si se cree conveniente

puede obtenerse una primera fase muy densa y rica en productos de degradación de la pectina, principal componente del mucílago del grano de café, el cual representa alrededor del 20% en peso del mismo fruto. Las aguas de lavado representan en ciertas ocasiones un volumen de dos veces y medio de la llamada "agua miel". Los análisis preliminares se presentan en el Cuadro 1.

CUADRO 1
ANÁLISIS DE DIFERENTES AGUAS DE DESECHO, OBTENIDAS DE DOS BENEFICIOS DE CAFÉ

	MONTEALEGRE		EL MOLINO	
	AGUA MIEL (g/l)	AGUA LAVADO (g/l)	AGUA MIEL (g/l)	AGUA LAVADO (g/l)
DQO total	28.2	10.5	13.9	2.9
DQO soluble	-	8.8	5.2	2.5
NITROGENO TOTAL	0.67	0.34	1.39	0.95
SOLIDOS TOTALES	16.7	7.28	13.15	5.06
SOLIDOS SOLUBLES	-	-	10.96	3.78
CAFEINA	0.19	0.09	-	-
ELEMENTOS (mg/l)				
P	-	-	0.4	0.2
Ca	-	-	21.3	38.9
Mg	-	-	173.0	43.7
Mn	-	-	0.5	0.5
Fe	-	-	259.0	30.1
Zn	-	-	-	-
Co	-	-	0.1	0.1
Cu	-	-	0.5	0.6

Inicialmente se consideró también utilizar la pulpa, la cual representa alrededor del 40% en peso del fruto y del cual se presentan datos analíticos en el Cuadro 2.

CUADRO 2
ANÁLISIS QUÍMICO DE PULPAS OBTENIDAS EN DOS BENEFICIOS

	EL MOLINO (EL SALVADOR)	EL PILAR (GUATEMALA)
HUMEDAD (%)	85.53	-
NITROGENO (%)	2.34	-
DQO Total, (g/100g)	10.6	-
CELULOSA (%)	22.0	-
CAFEINA (%)	0.10	-
ELEMENTOS (mg/g)		
P	0.4	1.9
Ca	2.2	45.2
Mg	1.7	41.7
Mn	0.0	0.1
Fe	0.0	0.2
Zn	-	0.0
Co	0.0	NSD
Cu	0.0	0.0

ENSAYOS PREVIOS DE SELECCION DE CEPAS

Una primera fase del programa se dedicó a la selección de 4 hongos a partir de un total de 21 (8) en base a su razón de crecimiento y máximo rendimiento en biomasa. Se escogieron cepas de los siguientes hongos: *Paecilomyces elegans*, *Aspergillus oryzae*, *Myrothecium verrucaria* y *Trichoderma viride*. En seguida vino la optimización del cultivo de estos hongos inicialmente a nivel de frasco agitado y finalmente en fermentadores de laboratorio de 14 litros. Como consecuencia de estos trabajos, se dejó como la cepa elegida para el resto de estudios, una de *Aspergillus oryzae* (1-14). Durante la etapa discontinua se encontraron velocidades de crecimiento de micelio que van de 0.04 a 0.01 hr⁻¹, esto significa que si se usa un valor de 0.09 hr⁻¹, el hongo necesitará por lo menos once horas de tiempo de residencia para que se desarrolle aprovechando al máximo los sustratos presentes. CHURCH (1) había encontrado valores de 0.05 a 0.13 para *T. viride* y de 0.06 a 0.06 para *G. deliquescens*, cuando trataba desechos de las industrias del maíz. En los Cuadros 3 y 4 se pueden ver algunos resultados en el cultivo discontinuo usando mezclas de las clases de aguas de desecho.

CUADRO 3
Ensayos de cultivo de *A. oryzae* y *P. elegans* en diferentes mezclas de agua miel y agua de lavado. Beneficio Montealegre

Medio ^a	Cepa	pH inicial	pH final	DQO inicial ^b (g/l)	DQO final ^b (g/l)	Reducción (%)	Peso micelio (g/l)
100% A.M. ^c	<i>A. oryzae</i>	4.5	4.9	28.0	7.3	73.9	8.6
66% A.M. + 34% A.L. ^d	<i>A. oryzae</i>	4.5	6.3	21.5	3.6	83.3	4.3
34% A.M. + 66% A.L.	<i>A. oryzae</i>	4.5	5.9	15.1	4.8	68.2	3.7
100% A.L.	<i>A. oryzae</i>	4.5	5.9	8.8	1.3	85.2	1.5
100% A.M.	<i>P. elegans</i>	4.5	4.8	28.0	8.4	70.0	8.0
66% A.M. + 34% A.L.	<i>P. elegans</i>	4.5	5.8	21.5	3.8	82.3	4.5
34% A.M. + 66% A.L.	<i>P. elegans</i>	4.5	6.1	15.1	3.3	78.2	2.9
100% A.L.	<i>P. elegans</i>	4.5	5.8	8.8	3.6	59.1	1.4

a Tiempo de incubación 5 días. Medio suplementado con 1% de fosfato de amonio. Temperatura de incubación 30°C
b DQO soluble
c A.M.: Agua Miel
d A.L.: Agua de Lavado

CUADRO 4
Ensayos de cultivo de *A. oryzae* y *P. elegans* en diferentes mezclas de agua miel y agua de lavado. Beneficio El Molino

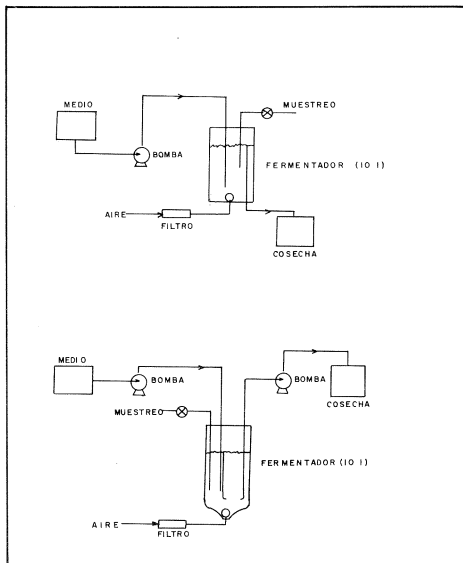
Medio ^a	Cepa	pH inicial	pH final	DQO inicial ^b (g/l)	DQO final ^b (g/l)	Reducción (%)	Peso micelio (g/l)
100% A.M. ^c	<i>A. oryzae</i>	4.0	5.75	12.3	1.5	87.6	3.18
66% A.M. + 34% A.L. ^d	<i>A. oryzae</i>	4.0	5.30	9.0	1.1	87.3	1.76
33% A.M. + 66% A.L.	<i>A. oryzae</i>	4.0	4.75	5.2	0.8	85.2	1.39
100% A.M.	<i>P. elegans</i>	4.0	5.8	12.3	1.7	86.1	1.55
66% A.M. + 34% A.L.	<i>P. elegans</i>	4.0	5.3	9.0	1.0	90.0	0.76
33% A.M. + 66% A.L.	<i>P. elegans</i>	4.0	5.4	5.2	0.8	85.2	0.11

a Tiempo de incubación: 5 días. Medio suplementado con 1% de fosfato de amonio. Temperatura de incubación: 30°C
b DQO soluble
c A.M.: Agua Miel
d A.L.: Agua de Lavado

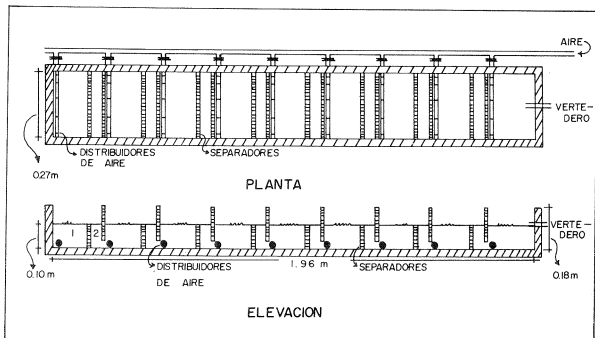
Entre las razones para la selección de *A. oryzae* está el hecho de que es un buen productor de micelio robusto con mayor proporción de proteína y menor contenido de celulosa (14). Durante los ensayos en los fermentadores New Brunswick, se hizo notorio el problema derivado de la formación de grumos y adherencias de micelio en la superficie interna del fermentador y en los accesorios, lo cual evidentemente provocaba un inadecuado suministro de nutrientes a las masas de hongo en desarrollo. Con este problema como el más importante, se pensó en el diseño de fermentadores con geometría simple donde pudiera llevarse a cabo ensayos a mayor escala y con el fin de llegar a tener un cultivo continuo con condiciones no asépticas.

ENSAYOS CON FERMENTADORES SENCILLOS EN FORMA ASEPTICA Y CONTINUA

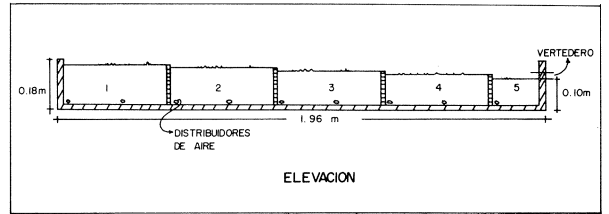
Estos ensayos se hicieron en dos tipos de fermentador: uno consistía en un simple recipiente cilíndrico de vidrio de 10 l de capacidad (Gráfica 2.) y el otro un canal de madera con una capacidad de 95 l (Gráficas 3 y 4) en ambos casos con agitaciones por aereación, la cual osciló de 1 a 2 vvm.



Gráfica 2. Esquema de los fermentadores de 10 litros.



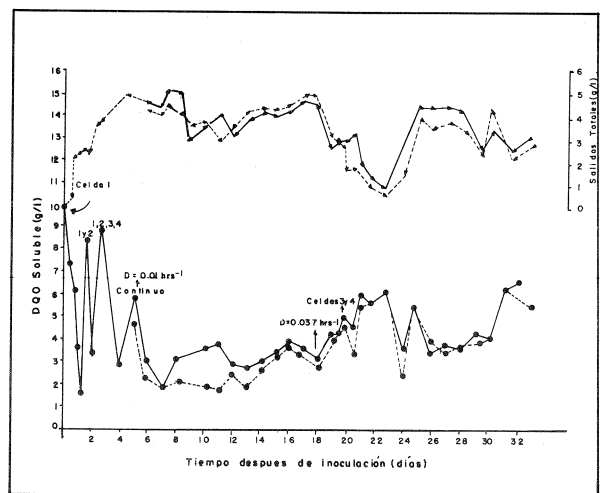
Gráfica 3. Fermentador de canal: primera versión



Gráfica 4. Fermentador de canal: segunda versión

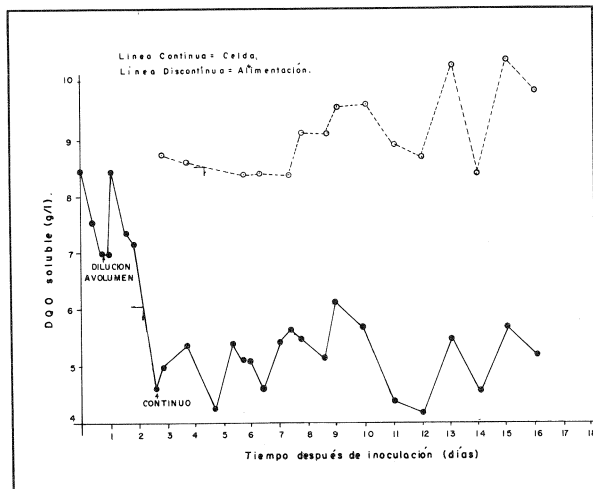
Es conveniente recordar que uno de los factores decisivos en el cultivo sumergido de hongos está en la necesidad de un suministro continuo de oxígeno.

Los ensayos se iniciaban con un inóculo preparado con una mezcla de aguas de lavado y "agua miel" y cultivada a nivel de frasco agitado. En este punto debe señalarse que como consecuencia de los problemas de obstrucción y la dificultad del manejo de la masa, se eliminó de la mezcla de sustrato la "pulpa", además por considerar que tratándose de un sólido debe enfocarse su tratamiento desde un distinto punto de vista. La proporción de inóculo osciló entre 10 y 20% y luego se aumentaron los fermentadores con la mezcla de aguas de desecho antes señalada, sin esterilizarse y durante periodos hasta de 30 días. Se presentan en las gráficas 5 y 6 los resultados, la primera de una corrida en el canal completo y la segunda usando el segundo modelo de canal.



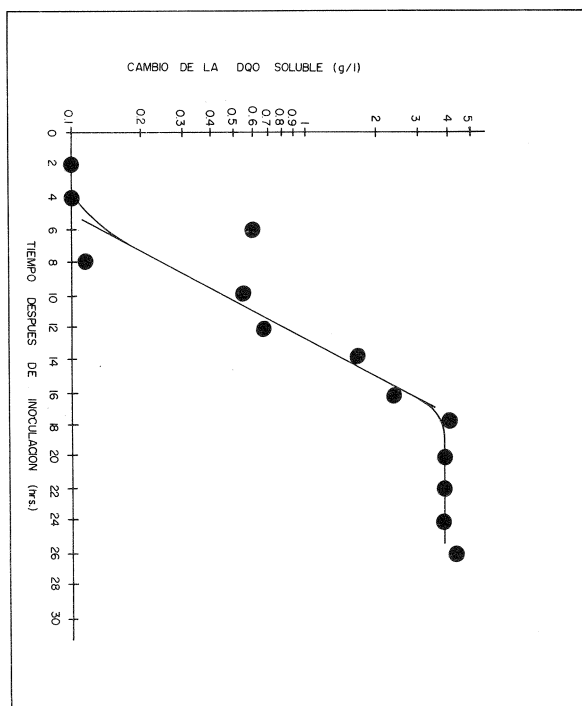
Gráfica 5. Fermentación en el canal completo

DQO soluble (g/l) ● — ● — ● Celda 1 Sólidos totales (g/l) ▲ — ▲ — ▲ Celda 1
 ● — ● — ● Celda 4 ▲ — ▲ — ▲ Celda 4



Gráfica 6. Fermentación en la celda 4, del canal abierto en su segunda versión
DQO soluble g/l

Estos datos son solamente de la celda No. 4. Los datos del cultivo inicial en la forma no aséptica se presentan en la Gráfica No. 7



Gráfica 7. Reducción del DQO soluble o velocidad específica de crecimiento del hongo en forma aséptica previo a la inoculación de la celda 4.

Los nutrientes agregados fueron : fosfato de amonio en niveles que oscilaron entre 1 y 2% y micronutrientes, manteniéndose el pH entre 4 y 4,5 por una adición de ácido sulfúrico.

Cuando se iniciaba los ensayos en su fase discontinua en general se obtuvieron incrementos en la concentración de sólidos de 4g/l a 9,5g/l. Al entrara la etapa continua se reducía drásticamente esta proporción para luego alcanzar en uno de los ensayos, un valor máximo 9 días después. La contaminación por otros microorganismos como era de esperarse consistió principalmente en levaduras, bacterias y protozoos, sin embargo se notó que el hongo pudo mantenerse en buen estado hasta por dos semanas de proceso continuo.

El micelio formado fué facilmente removido del efluente por sedimentación continua o por mallas rotativas.

De las corridas efectuadas puede concluirse lo siguiente

1. El hongo crece formando grumos y no parece sufrir con la presencia de microorganismos invasores tales como las levaduras salvajes y las bacterias.
2. El principal contaminante son las levaduras las cuales representan entre un 15 y 25% de la masa seca final.
3. Alrededor de pH 4, es donde se observa el mejor aspecto de micelio, dominando entonces, las hifas jóvenes, largas y vigorosas, con poca esporulación. Cuando se baja a pH 2 o 3 que es lo que ocurre al dejar el medio sin control, predominan las levaduras y desaparecen las bacterias y protozoos.
4. En general se encontró que se necesita fosfato y amonio a niveles de 0,4 y 1 g/l respectivamente.
5. Se experimentaron muy diversas velocidades de dilución, sin embargo realmente no pudo llegarse a un estado continuo estable. Se observó un comportamiento cíclico en la concentración de biomasa y en los valores de DQO para velocidades de dilución comprendidas entre 0.025 y 0.060 hr⁻¹. Enfrandose en franca condición de pérdida (washout) a 0.09 hr⁻¹.
6. La reducción de DQO osciló entre el 50% y el 70% y los rendimientos en masa seca estuvieron alrededor de 0.04 g/g de la DQO reducida.

ENSAYOS BIOLÓGICOS

Aunque la mayor parte de esfuerzo en la producción de proteína a partir de hongos va dirigida a la alimentación animal, debe recordarse que los trabajos de SPICER (11) fueron dirigidos a la obtención de productos para consumo humano. En los trabajos pioneros de VLITOS e IMRIE (15) se obtuvo buen resultado en la alimentación de ratas y de pollos, en este último caso con un 20% de sustitución en la dieta de una cepa de aspergillus.

READE y SMITH (7) (9) tienen iguales resultados con ratas y también con cerdos en los cuales se empleó el hongo obtenido de una cepa de *A. oryzae* como complemento de la cebada. En el trabajo más reciente publicado por CHURCH (3) figuran también los resultados positivos del uso del hongo en ensayos con ratas y con pollos.

En el presente trabajo sólo pudo obtenerse suficiente material para una serie de ensayos con ratas, en los cuales no se observó ninguna toxicidad, lográndose en cambio un aumento de peso adecuado, así como el mantenimiento del mismo nivel de nitrógeno en comparación con la dieta testigo. En análisis del micelio se presenta en los cuadros 5 y 6.

CUADRO 5

ANÁLISIS DEL MICELIO

COMPONENTE	%
NITROGENO TOTAL	7.5
NITROGENO AMONÍACAL	0.9
NITROGENO ORGANICO	6.6
PROTEINA	41.0
GRASA	4.2
HUMEDAD	1.7
CENIZA	15.3
CELULOSA	4.7

CUADRO 6

COMPOSICION DE AMINOACIDOS DE PROTEINA DE HONGOS
g aminoácidos/100 g de proteína

	<i>A. oryzae</i> *	<i>T. viride</i>	<i>G. deliquescens</i>
	[14] ICAITI	[23] (Church et al, 1972)	[31] (Church et al, 1972)
ALANINA	6.0	4.8	6.0
ARGININA	2.9	3.0	5.2
ACIDO ASPARTICO	7.9	6.5	8.4
CISTINA		1.4	1.4
ACIDO GLUTAMICO	9.3	9.0	9.5
GLICINA	4.7	3.9	4.4
HISTIDINA	1.2	1.7	2.3
ISOLEUCINA	4.0	3.5	4.0
LEUCINA	5.8	5.4	6.2
LISINA	4.7	3.9	6.1
METIONINA	1.1	1.2	1.2
FENILALANINA	3.5	2.7	4.0
PROLINA	3.6	4.3	4.2
SERINA	3.2	3.5	4.7
TRIONINA	3.8	3.9	4.9
TRIPTOFANO		1.8	2.3
TIROSINA	2.4	2.4	3.3
VALINA	4.9	4.5	4.8

* Valor medio del análisis de dos laboratorios

En el cuadro 7 se presentan las composiciones de las dietas empleadas y finalmente en la gráfica 8 se muestran los resultados del ensayo con ratas.

CUADRO 7

COMPOSICION DE LA DIETA CONTROL (g)

CASEINA* (10.5% H ₂ O)	257
VITAMINAS	20
METIONINA	1
SALES	40
ALFACELA	40
ACEITE	80
AGUA	17
ALMIDON DE MAIZ	545

COMPOSICION DE LA DIETA CON HONGO (g)

MICELIO	495
AMINOACIDOS NO PRESENTES	79.6
VITAMINAS	20
L-METIONINA	1
SALES	20
ACEITE	40
AGUA	104.8
ALMIDON DE MAIZ	239.6

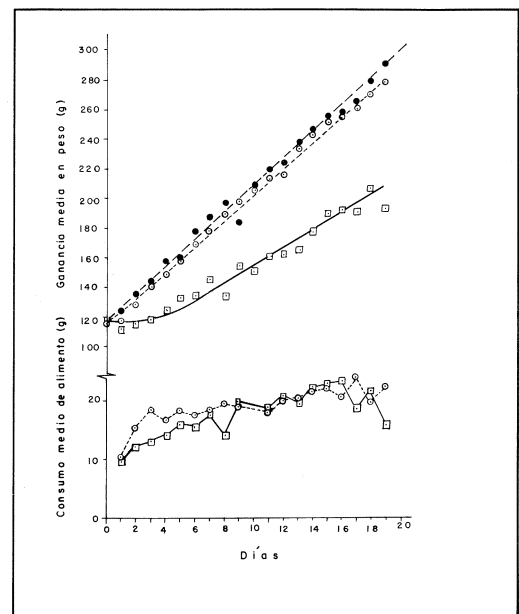


Gráfico 8. Resultado del ensayo en la alimentación de ratas

● Dieta a base de Lab block ○ Dieta estándar de caseína □ Dieta con el hongo

RESULTATS OBTENUS

A. Evolution de la teneur en eau des grains

La Figure 2 montre l'évolution des teneurs en eau, exprimées en pour cent de la matière sèche. On observe que si la teneur en eau demeure sensiblement constante aux deux plus basses H.R. (60% et 75%), quelle que soit la température, au contraire aux H.R. plus élevées la teneur en eau augmente, passe par une valeur maximale, puis décroît, et ce d'une manière d'autant plus marquée que la température est plus élevée.

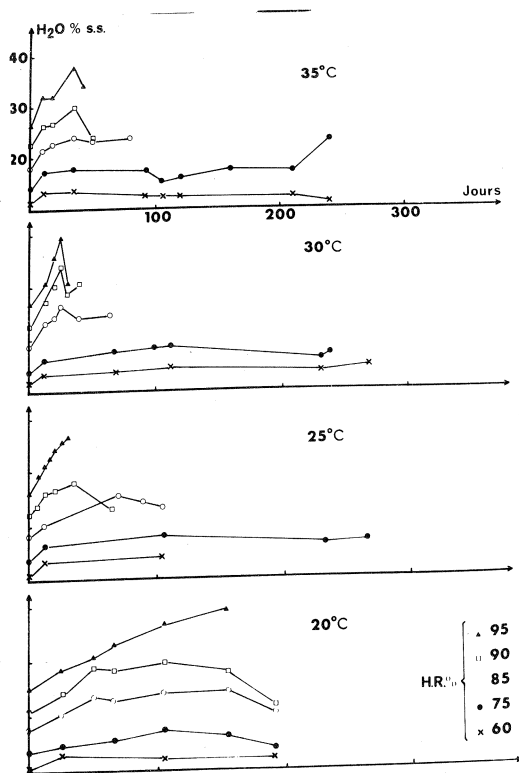


Figure 2. Evolution en fonction du temps et pour quatre températures différentes, de la teneur en eau des grains de café Arabica stockés sous cinq humidités relatives constantes.

Cette évolution, déjà entrevue l'an dernier, a également été mise en évidence dans une étude de stockage de maïs, faite en collaboration avec TRENTESAUX 1970. Cet accroissement de teneur en eau ne peut pas être expliqué par un changement d'H.R.; en effet celle-ci est demeurée constante dans l'enceinte pendant toute la durée du stockage, ainsi que cela a pu être vérifié au cours de nombreux essais de conservation, par l'enregistrement à l'aide d'un hygromètre électronique à point de rosée.

Dans ces conditions, seule une augmentation de l'affinité pour l'eau des constituants du grain de café peut

expliquer cet accroissement de teneur en eau. Afin de vérifier, nous avons effectué l'étude comparative des courbes de sorption de deux échantillons de café:

- d'une part, un échantillon provenant d'un lot ayant atteint un degré d'altération prononcé (160 jours de stockage, à 20°C, à une H.R. de 85%) et dont la teneur en eau s'était accrue de 7% environ;
- d'autre part, un échantillon du lot "témoin" conservé pendant la même durée, à 50°C, et à une teneur en eau invariable de 14%.

Les deux échantillons ont subi le même traitement de stérilisation afin d'éviter tout développement intempestif de micro-organismes pendant la sorption; il consiste à laisser reposer les grains 24 heures, dans une boîte de Petri, au fond de laquelle est disposé un disque de papier Whatman, imprégné d'eau de Javel, à raison de 5cm² pour 10 g de café.

Les deux courbes de sorption ainsi obtenues sont présentées sur la Figure 3.

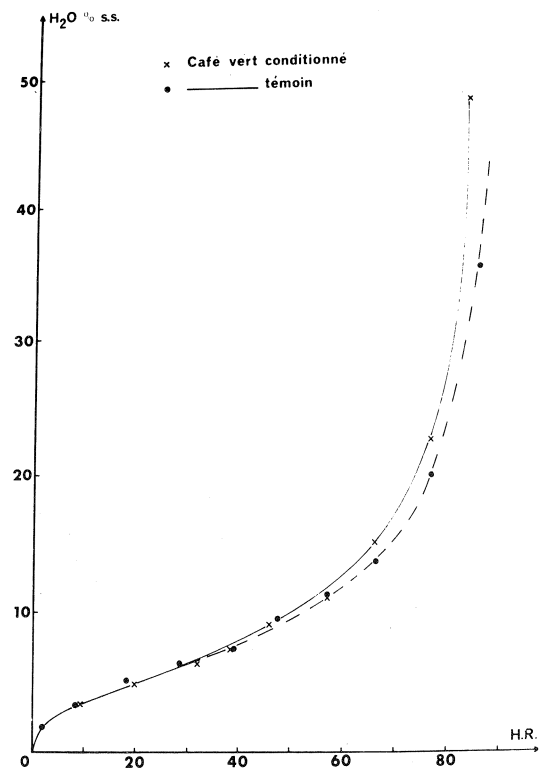


Figure 3. Courbes isothermes de sorption de café Arabica établies à 30°C, sur: - un échantillon témoin, conservé à 5°C (●). - un échantillon altéré, après 160 jours de stockage, à 20°C, et à 85% d'H.R. (x).

On observe effectivement que l'affinité pour l'eau de café altéré est plus élevée, au delà de 55-60% d'H.R.

ruccaria, *Paecilomyces elegans* y *Trichoderma viride*. Con estos hongos se hicieron estudios de optimización en fermentadores de 14 litros. Se llevaron a cabo ensayos en forma aséptica y no aséptica, en tandas y en forma continua. Los análisis químicos indicaron que el producto obtenido con *Aspergillus oryzae*, ofrecía mayor producción de proteína y menor contenido de celulosa.

Se efectuaron nuevos ensayos con este hongo con el fin de conocer mejor su comportamiento en cultivo en forma aséptica, procediéndose finalmente al desarrollo de fermentadores sencillos para conocer el comportamiento del cultivo en forma continua y en medio no aséptico. Estos ensayos dieron la oportunidad de producir suficiente material para un ensayo biológico preliminar empleando ratas. Los resultados indican que el material producido: hongo seco y molido, puede mantener el crecimiento de los animales y su nivel de nitrógeno.

Los ensayos en los fermentadores diseñados para estos últimos ensayos indican que es posible mantener el crecimiento del hongo con las aguas de desecho de un beneficio de café, sin esterilizarse, necesitándose un tiempo de residencia de alrededor de 11 horas para que el hongo crezca aprovechando al máximo los sustratos. Obteniéndose una relación de transformación del sustrato en materia celular alrededor de 0.5 (peso hongo seco/peso de sustrato consumido). La información obtenida brinda la oportunidad de proseguir con la producción a nivel de planta piloto en determinado beneficio y así obtener suficiente material para efectuar los ensayos biológicos finales, de alimentación de cerdos o ganado vacuno.

ROLZ C., MAYORGA H., SCHNEIDER S., CORDERO L., MENCHU J.F. ESPINOSA R., Production of Fungi Imperfecti from waste waters from coffee fruit processing plants. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Initial studies included the growth of 21 fungi and yeasts on waste coffee pulp and water from coffee "beneficios". Four fungus were selected from these trials: *Aspergillus oryzae*, *Myrothecium verrucaria*, *Paecilomyces elegans* and *Trichoderma viride*. Optimization studies in 14 liter fermenters with these fungi were carried out under aseptic and non-aseptic conditions as batch or continuous fermentations. Chemical analyses indicated that the *A. oryzae* product offered a higher protein content and lower level of cellulose.

The behaviour of the fungus was studied under aseptic conditions and later a simple home-made fermenter to investigate continuous non-aseptic growth. Sufficient material was obtained to carry out a preliminary feeding study with rats. The results indicate that the product dried and ground fungus, can support growth and main

tain the level of nitrogen in the body.

The trials in the fermenters specially designed for these later trials indicate that it is possible to maintain the growth of the fungi in coffee "beneficio" waste waters without sterilization. Optimum residence time was found to be 11 hours, and a yield of 0.5 was obtained (dried fungus/substrate consumed). The information obtained in these trials enables the construction of a pilot plant at the "beneficio", with production of sufficient material to carry out further feeding trials with swine and cattle.

ROLZ C., MAYORGA H., SCHNEIDER S., CORDERO L., MENCHU J.F. ESPINOSA R., Produktion fehlerhafter Pilze aus Abwässern der Nassaufbereitung des Kaffees. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Die Anfangsversuche bestanden aus der Untersuchung von 21 Pilzen und Hefen, die im Fruchtfleisch und in den Abwässern der Nassaufbereitung des Kaffees gewachsen sind. Von diesen Untersuchungen wurden 4 ausgesucht: *Aspergillus oryzae*, *Myrothecium verrucaria*, *Paecilomyces elegans* und *Trichoderma viride*. Mit diesen Pilzen wurden Optimierungsstudien in 14 Liter Gärungsgefäßen vorgenommen. Es wurden Proben in aseptischer und nicht aseptischer Form und auf diskontinuierliche und kontinuierliche Weise gemacht. Die chemischen Analysen zeigten, dass das erhaltene Produkt von *A. oryzae* ein höheres Proteinverhältnis und ein geringerer Zelluloseinhalt bietet.

Neuere Untersuchungen wurden vorgenommen, um ihr Verhalten in der aseptischer Züchtung besser zu kennen. Schliesslich entwickelte man einfache Gärungsanlagen um das Verhalten der Züchtung in kontinuierliche Form und in einem nicht aseptischen Milieu zu sehen. Diese Versuche bieten die Möglichkeit, genügendes Material zu produzieren, um einen ersten biologischen Versuch an Ratten vorzunehmen. Die Resultate zeigten, dass das hergestellte Material: Trocken- und gemahlene Pilze, das Wachstum der Tiere und ihr Stickstoffniveau erhalten

Die Proben in den Gärungsanlagen, die entworfen worden waren für diese letzten Proben, zeigen dass es möglich ist das Wachstum der Pilze mit dem Abwässern der Nassaufbereitung des Kaffees, ohne zu sterilisieren zu erhalten, und mit einer Residenzzeit von ungefähr 11 Stunden, damit der Pilz mit der genügenden Substratnutzung wächst. Es ergibt sich eine Beziehung von 0.5 (Gewicht des Trockenpilzes/Gewicht des verbrauchten Substrats). Die erhaltene Information erlaubt den Bau einer Pilotanlage für die Gewinnung genügendes Materials um biologische Versuche an Schweine und Vieh vorzunehmen.

EVOLUTION DE PLUSIEURS CARACTERISTIQUES D'UN CAFE ARABICA AU COURS D'UN STOCKAGE EXPERIMENTAL EFFECTUE A CINQ HUMIDITES RELATIVES ET QUATRE TEMPERATURES DIFFERENTES

Multon J.L., Institut National de la Recherche
Agronomique (INRA) Station de
Biochimie et Physico-Chimie des
Céréales, C.E.R.D.I.A.,
91305 MASSY (France)

Mme Poisson J., Cachagnier B.,
INRA, Service de Microbiologie,
16, rue Nicolas Fortin,
75013 PARIS (France)

Mme Hahn D., Barel M.,
Institut Français du Café et du
Cacao,
45 bis, Avenue de la Belle Gabrielle
94 NOGENT/MARNE, (France)

Corte Dos Santos A.,
Instituto do Café de Angola,
C.P. 342
LUANDA Angola (Portugal)



J.L. Multon

A l'occasion du 5^{ème} Colloque International sur la Chimie des Cafés, à Lisbonne, nous avons exposé les résultats d'une étude de stockage effectuée en atmosphère aérée, en collaboration avec l'Institut Français du Café et du Cacao et l'Institut du Café d'Angola (CORTE DOS SANTOS et. coll. 1971).

Depuis deux ans cette étude a été poursuivie et étendue à des conditions plus variées, soit quatre températures et cinq humidités relatives différentes.

Tout d'abord nous rappellerons très succinctement le matériel utilisé et le protocole expérimental suivi, pour détailler plus en détail les résultats expérimentaux obtenus.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

A. Matériel biologique

Le café étudié est un Arabica provenant de la station

régionale de Ganda, de l'Institut du Café d'Angola, traité et préparé par voie humide dans les mêmes conditions que celui de l'expérience précédente.

Dès son arrivé en France, ce lot témoin, homogénéisé par passage dans un échantillonneur conique, a été conservé en chambre froide (7°C), à une teneur en eau de 14% (s.s. Tous nos résultats sont exprimés en pour cent d'eau par rapport à la substance sèche (s.s.)).

B. Méthodes utilisées

Les méthodes analytiques utilisées à l'occasion de cette étude sont les suivantes :

1. Le dosage de l'eau a été effectué selon les recommandations de la méthode de référence pratique normalisée (AFNOR NF V 0.3-311) et mise au point par GUILBOT (1963).
2. Les courbes de sorption de vapeur d'eau ont été

établies selon la méthode décrite par DRAPRON et GUILBOT (1962).

3. La mesure de la luminance a été effectuée selon la méthode mise au point par Mme HAHN et VINCENT (1972).
4. L'appréciation du goût à la tasse a été faite grâce à la méthode de WILBAUX (1965).
5. La méthode d'analyse bactériologique a été mise au point à l'occasion de la précédente étude, en adaptant au cas du café la méthode utilisée dans le cas des céréales (Mme. POISSON, CAHAGNIER (1972)).

En l'absence d'une méthode de référence, et en raison de la répartition hétérogène des micro-organismes entre les grains d'un lot de café, et de la présence toujours possible d'une microflore interne, il a été nécessaire de mettre au point une méthode de préparation de la "suspension mère". Le dénombrement des micro-organismes est effectué à partir de la suspension mère, par le procédé classique des dilution-ensemencements.

L'originalité de la méthode mise au point réside dans l'importance de la prise d'essai (150g de grains) et dans le mode de dispersion des micro-organismes, qui est effectué directement dans le "diluant" (Chlorure de sodium 9g, peptone pancréatique de caséine 1g, tween 80: 0,033g, eau distillée sur verre ou eau d'Evian 1000ml pH 7) par broyage et homogénéisation dans un mixer Waring-Blendor (pendant 1,5mn à 12500 tours/minute) après avoir préalablement laissé les grains tremper dans le diluant une heure.

Une étude critique de la méthode et une justification du mode opératoire seront publiées ultérieurement.

Dans les conditions réalisées, le coefficient de variation qui affecte la reproductibilité de la méthode est voisin de 15%, valeur peu élevée pour un dosage microbiologique.

C. Protocole expérimental

Le stockage expérimental a été conduit à 4 températures (20°C, 25°C, 30°C et 35°C) et à cinq humidités relatives (60%, 75%, 85%, 90%, 95%) réalisant ainsi 25 conditions de conservation différentes.

Répondant à chacune de ces conditions spécifiques, un échantillon de grains a été amené par humidification ou séchage ménagé, selon des techniques décrites par ailleurs (MULTON, 1969) à une teneur en eau correspondante, sur l'isotherme de sorption, à l'état d'équilibre avec l'humidité relative de stockage. Puis après avoir reposé trois jours à 50°C dans un flacon étanche, afin que la répartition de l'eau dans les grains soit homogène l'échantillon a été placé dans la cellule de stockage adéquate.

Nous avons utilisé pour ces essais 4 cabinets de stock

age identiques à celui décrit pour la première expérience. Ces enceintes comportent (Fig. 1) rappelés-le, cinq cellules placées à la même température commune, et qui peuvent être réglées en humidité relative (H.R.) de façon indépendante. Chaque cellule, d'un volume de 30 litres environ, peut contenir 2,5 kg de grains de café, répartis dans des sachets en mailles de nylon; le débit de l'air y était réglé de manière à assurer renouvellement total de l'atmosphère toutes les 6 ou 7 minutes.

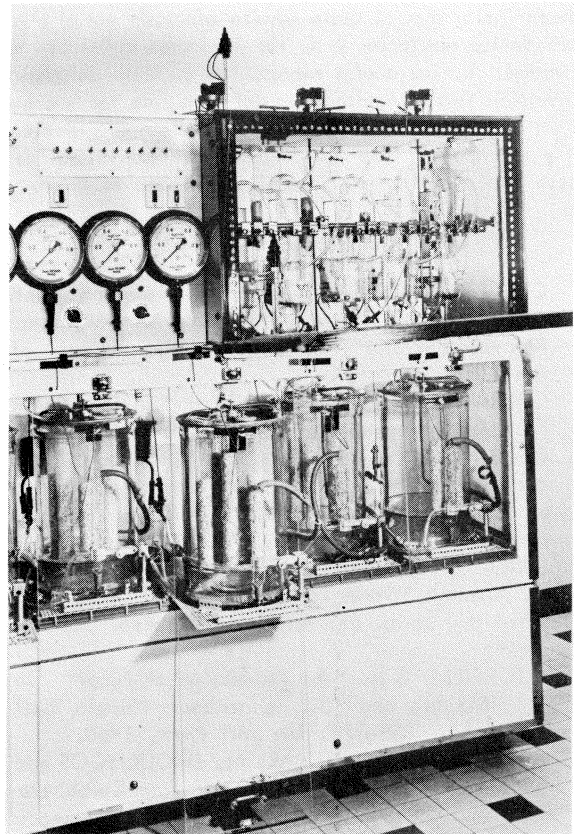


Figure 1. Vue d'un cabinet de stockage (étuve hygrométrique) utilisé pour la conservation expérimentale du café vert.

Pour chacune des conditions de stockage ainsi réalisées, l'évolution de la teneur en eau, des tests technologiques (luminance et dégustation) et de la composition de la microflore, ont été étudiées en fonction de la durée de conservation. Ces critères d'évolution ont été choisis comme étant les plus significatifs en fonction des résultats obtenus dans le précédent essai.

Lors de la précédente expérience, on a mis en évidence l'effet négatif non négligeable de la phase "conditionnement" de ce protocole sur la réponse de ces tests; c'est pourquoi dans l'exposé des résultats les valeurs indiquées "temps zéro" sont celles observées après le conditionnement, au moment de la mise en stockage.

Puede pensarse a priori que en vista de la riqueza en proteína y naturaleza de los aminoácidos, este material puede ser un complemento ideal de la harina de torta de semilla de algodón y el maíz que son productos básicos de la región centroamericana.

ASPECTOS ECONOMICOS PRELIMINARES

Un estudio muy preliminar de una planta para manejar alrededor de 270 000 l diarios de aguas de desecho, en un fermentador tipo "laguna" trabajando 90 días por año indica que podría producirse un TM en US\$ 150.00. Es de hacer notar que el costo resulta afectado por el alto precio de los nutrientes y de los productos químicos en Centroamérica, los cuales representan un 42% del mismo la inversión fija está alrededor del 30%, de tal cifra casi un 21% está constituido por el equipo de recolección y secamiento, que son precisamente las etapas del proceso que ameritan más investigación para el futuro.

REFERENCIAS

1. CHURCH B.D., Second Quarterly Report on "Application of Fungi Imperfecti for Treatment of Cereal Processing Wastes", United States Department of Agriculture, 1972.
2. CHURCH B.D. E.E. ERICKSON and C.W. WIDMER Food Technology 27 (2) (1973).
3. CHURCH B.D. Fourth Quarterly Report on "Application of Fungi Imperfecti for treatment of cereal processing wastes of USDA, North Star Research and Development Institute, 1973.
4. GRAY W.D. "Fungi and World Protein Supply" in A. Altschul "World Protein Resources" Adv. in Chemistry Series 57, American Chemical Society 1966.
5. LITCHFIELD J.H. "The Production of Fungi" in R.I. Mandels and S.R. Tannenbaum "Single Cell Protein" p. 309-329. The MIT Press, 1968.
6. MITRAKOS K., K. SEKARI N. DROULISCOS and M. GEORGI. "Microbial Protein from Carob" presented at the 3rd Int. Congress of Food Science and Technology, Washington D.C. August 1970.
7. READE A.E., SMITH R.H., and PALMER R.M. Biochem J. 127 (2) p.32 (1972).
8. SCHNEIDER S.R., ESPINOSA R., ROLZ C., and UPDEGRAFF D., "The Production of animal feed by the growth of fungi on wastes from the coffee and rum distilling industries" presented at the 3rd Central American Microbiology Congress, Guatemala 1971.
9. SMITH R.H., Pig Faming p.68-73, May 1972
10. SPICER A., Tropical Science XIII (4) 239-250 (1971).
11. SPICER A., Protein production by micro-fungi. The Lord Rank Research Center, High Wycombe, England (1971).
12. SPICER A., and SOLOMONS G.L. 1970, B.P. 120356.
13. THATCHER F.S. Ann. Rev. Microbiol. 8, 449-472 (1954).
14. UPDEGRAFF D., SCHNEIDER S., ESPINOSA R., ROLZ C., GRIFFIN L., and KING J., The Production of animal Feed by the growth of fungi on Wastes from the Coffee and rum distilling Industries. Devel. Industr. Microbiol. 14 (in press).
15. VLITOS A.J. and IMRIE F.K. "Protein Production from Carbohydrates" Report from the Tate & Lyle Ltd. Group Research and Development, 1972.

ROLZ C., MAYORGA H., SCHNEIDER S., CORDERO L., MENCHU J.F. y ESPINOSA R. Production de Fungi Imperfecti à partir des eaux de rejet des usines par voie humide de café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Pour les essais préliminaires 21 fungus et levures ont été cultivés sur pulpe et eaux de rejet des "beneficios" on usines par voie humide pour la préparation du café. A partir de ces essais ont été sélectionnés: Aspergillus oryzae, Myrothecium verrucaria, Paecilomyces elegans et Trichoderma viride. Avec ces quatre ont été faites des études d'optimisation en fermenteurs de 14 litres, ainsi que des essais, aseptiques et non aseptiques, par séries et en forme continue. L'analyse chimique signale que le produit obtenu de l'Aspergillus oryzae offre une meilleure proportion de protéine utilisable.

De nouveaux essais ont été menés avec ce fungus à fin de mieux connaître sa conduite en culture aseptique et finalement, des fermenteurs simples ont été développés pour étudier la culture en forme continue et non aseptique. Ces essais ont donné pour le résultat du matériel suffisant pour un essai biologique préliminaire sur rats. Les résultats indiquent que le matériel obtenu, sec et broyé, peut maintenir la croissance et le niveau de nitrogène des animaux.

Les essais dans les fermenteurs développés indiquent qu'il est possible de maintenir la croissance du fungus dans les eaux de rejet d'une usine de café, sans stérilisation, avec une durée de résidence d'environ 11 heures pour l'utilisation au maximum des substrats, donnant pour résultat une relation de transformation du substratum en matière cellulaire d'environ 0.5 (poids fungus sec/poids substratum consommé). L'information obtenue permet de penser à la production en plante pilote pour l'obtention de matériel suffisant pour mener des essais biologiques d'alimentation de porcs et de bétail.

ROLZ C., MAYORGA H., SCHNEIDER S., CORDERO L., MENCHU J.F., ESPINOSA R., Producción de Fungi Imperfecti a partir de las aguas de desecho de los beneficios húmedos de café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Los ensayos preliminares consistieron en el estudio de 21 hongos y levaduras que se hicieron crecer en pulpa y aguas de desecho de beneficios de café. De estos ensayos se escogieron 4: Aspergillus oryzae, Myrothecium ver

que celle du café témoin; l'écart de teneur en eau en viron 7 à 8% qui peut être apprécié entre les deux courbes de sorption, pour l'H.R. de 85%, correspond très sensiblement à l'augmentation de teneur en eau observée pendant le stockage de l'échantillon altéré.

Si par ailleurs on tient compte de la perte de substance sèche très importante, qui a été précédemment mise en évidence aux hautes H.R. (Fig. 4), on est amené à formuler l'hypothèse que la phase d'augmentation de teneur en eau exprime la disparition prépondérante de substances ayant une affinité faible pour l'eau.

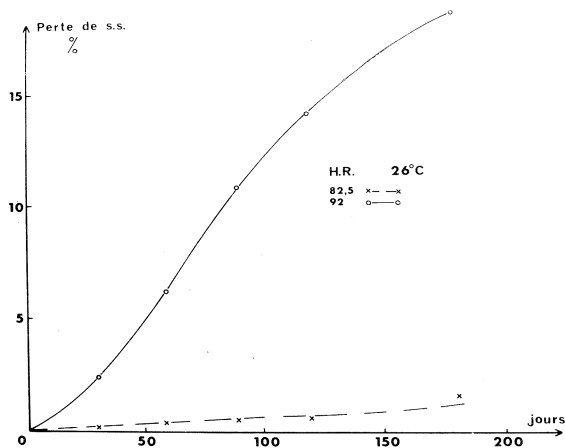


Figure 4. Evolution de la perte de substance sèche en fonction de la durée de stockage, à différentes humidités relatives.

Quoi qu'il soit, cette expérience montre qu'en atmosphère d'H.R. constante, mais élevée (supérieure à 80% - 85%) un grain subit une évolution conduisant à une augmentation considérable de la teneur en eau, en un temps relativement court (50 à 100 jours), même à température peu élevée (20°C - 25°C).

B. Tests technologiques : luminance et dégustation

Les méthodes utilisées pour mesurer la luminance et pour apprécier le goût à la tasse de la boisson sont celles décrites respectivement par Mme. HAHN et VINCENT (1972) et par WILBAUX (1965).

La Figure 5 montre les résultats obtenus au cours de cet essai. On constate tout d'abord sur ces graphiques que la qualité à la tasse du café au temps zéro n'est pas excellente; ceci limite quelque peu l'interprétation des résultats, l'évolution au cours du stockage donnant très vite des goûts médiocres ou mauvais.

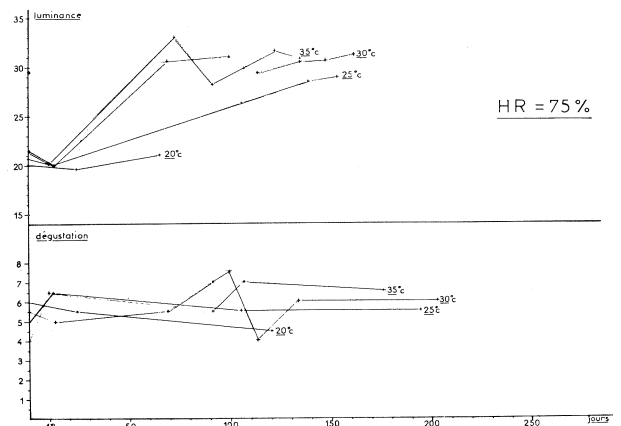


Figure 5. Evolution du goût à la tasse (dégustation) et de la coloration (luminance) d'un café Arabica, en fonction de la durée de stockage à une H.R. de 75%, pour différentes températures.

Cependant un examen attentif des courbes d'évolution de la luminance et du goût à la tasse nous permet de caractériser cette évolution en fonction du temps de stockage, pour les différentes gammes d'H.R.

a) A l'H.R. de 60% on constate que la luminance demeure constante avec une légère augmentation aux températures de 25°C, 30°C et 35°C. Elle se situe entre 20 et 23 de l'échelle des luminances ce qui est la valeur de fèves assez claires.

Toujours à l'H.R. de 60%, le test organoleptique sur infusion de café fraîchement torréfié montre une diminution de 2 points dès le 10^{ème} jour, sauf pour la température de 30°C. Ensuite la qualité du café reste stable du 50^{ème} au 200^{ème} jour, en se situant entre moins qu'acceptable et mauvais. Il est à noter que le café conservé à 30°C se bonifie légèrement au 13^{ème} jour et que cette bonification coïncide avec une baisse de 3 points de la luminance.

b) A l'H.R. de 75% la luminance diminue légèrement jusqu'au 10^{ème} ou 12^{ème} jour et ensuite croît rapidement jusqu'au 70^{ème} jour. La pente de la courbe est d'autant plus forte que le café a été conservé à une température plus élevée. Passés 70 jours l'apparition de moisissures perturbe considérablement les mesures.

Pendant les 100 premiers jours la qualité gustative évolue de façon assez hétérogène selon les différentes températures de conservation puis se stabilise du 130^{ème} au 200^{ème} jour.

Le café conservé à 20°C s'est légèrement bonifié (acceptable, limite inférieure), à 25°C il a repris sa qualité de départ (moins qu'acceptable); à 30°C la qualité a légèrement baissé (mauvais), enfin à 35°C la qualité a franchement diminué (plus que mauvais).

c) Aux H.R. comprises entre 85 et 95% la luminance et la dégustation suivent des courbes très hétérogènes, avec des variations très importantes et subites; ceci est

principalement dû au fait que le café choisi était très pellicule (d'où des mesures de luminances imprécises) et que l'échantillon témoin était déjà d'une qualité médiocre (acceptable, limite inférieure).

Si l'on considère l'évolution en fonction de la teneur en eau des échantillons de café, on observe que la luminosité augmente légèrement entre 10 à 17% (H.R. 60 à 75%) puis décroît entre 17% et 39% (H.R. 75 à 95%).

Dans les mêmes conditions la dégustation montre une croissance régulière du goût à la tasse en fonction de l'humidité, avec toutefois un palier entre 15 et 20% (H.R. 75 et 85%).

C. Evolution quantitative et qualitative de la microflore

1. Microflore initiale des échantillons mis en expérimentation.

Dans les lots mis en expérimentation, le conditionnement n'ayant pas apporté de modification sensible, la population bactérienne initiale des grains de café est de l'ordre de quelques dizaines de milliers par gramme.

La population fongique initiale n'est pratiquement représentée que par des moisissures, à raison de quelques centaines de germes par gramme dans les 2/3 des cas, et de quelques milliers dans 1/3 des cas. Des *Aspergillus* variés constituent la fraction dominante de cette microflore, notamment: *A. niger*, *A. ochraceus*, *A. candidus*, *A. terricola*, *A. versicolor*, *A. restrictus*, et des *Aspergillus* du groupe *glaucus* (surtout *A. ruber* et *A. chevalieri*). Puis viennent des *Penicillium* divers (*P. brevicompactum*, *P. chrysogenum*, *P. purpurogenum*, *P. canescens*) mais très peu nombreux, et enfin quelques rares *Chaetium*, *Mucor*, *Scopulariopsis* et *Sporendonema*.

Le caractère xérophile des espèces dominantes sur le café vert a déjà été signalé lors de travaux antérieurs (LOZET, 1937; CORTE DOS SANTOS 1971).

Le niveau de pollution fongique initial des grains de café vert est 10 à 100 fois plus élevé que celui de lots examinés en 1971, ce qui confirme la qualité médiocre des lots mis en évidence.

2. Evolution de la microflore des grains de café vert pendant le stockage

a. Population bactérienne

D'une manière générale le nombre de bactéries décroît dans tous les lots, au cours du stockage. Sous une humidité relative donnée, la régression est d'autant plus importante que la température est plus élevée; toutefois et par exception, sous 75% d'humidité relative, à 20°C et 30°C, ce nombre augmente légèrement durant les premiers jours de l'essai, pour s'abaisser ensuite (Fig. 6

graphique de droite). A une température donnée, la régression des bactéries est d'autant plus rapide et d'autant plus importante que l'humidité relative est plus élevée. La Figure 6 (graphique de gauche) illustre ce phénomène dans le cas d'un stockage à 30°C.

Ces résultats confirment ceux obtenus lors de l'essai préliminaire de stockage des grains de café vert effectué en 1971

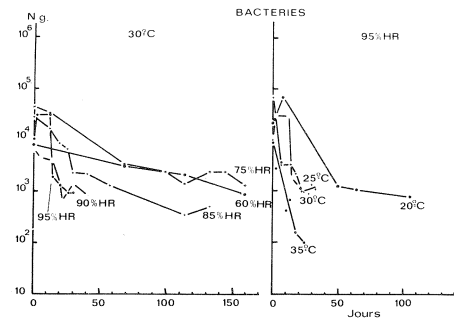


Figure 6. Evolution du nombre de bactéries en fonction du temps de stockage du café Arabica: - d'une part (à gauche) à la température de 30°C, pour diverses H.R., - d'autre part (à droite) à 95% d'H.R., pour diverses températures.

b. Population fongique

1) Evolution quantitative globales des moisissures

La Figure 7 illustre l'évolution du nombre de germes fongiques par gramme de grain en fonction du temps pour les vingt conditions de stockage réalisées.

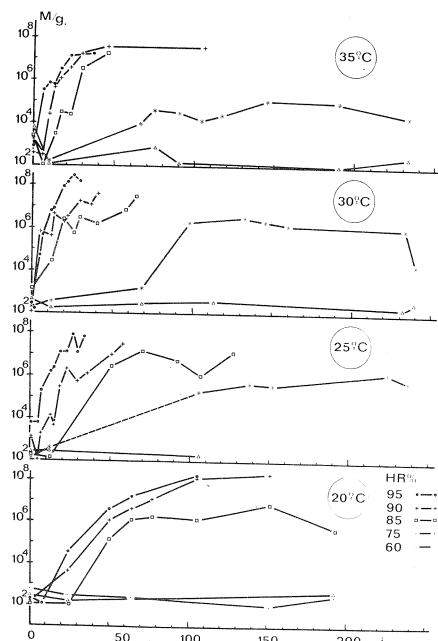


Figure 7. Evolution en fonction du temps et pour quatre températures différentes, de la flore fongique des grains de café Arabica stockés sous cinq humidités relatives différentes.

Pour une température donnée, la multiplication des moisissures est d'autant plus rapide que l'humidité relative est élevée; par exemple à 25°C, après 20 jours de stockage, le nombre de germes fongiques est resté pratiquement stable à 60% H.R.; il est multiplié par 1739 sous 95% H.R.; par 400 sous 90% H.R.; par 6 et 5 respectivement sous 80 et 75% H.R.; le niveau de pollution de 100 000 germes par gramme étant respectivement atteint en 6, 16, 37 et 100 jours.

Quelle que soit l'humidité relative considérée, à l'intérieur de la zone thermique explorée, la température de 30°C est la plus favorable au développement des moisissures, et celle de 20°C la moins favorable. Ainsi, pour 85% d'H.R., le niveau de pollution de 100 000 germes par gramme est atteint en 14 jours seulement à 30°C, en 25 jours, 37 jours et 48 jours respectivement à 25, 37 et 48°C. Ceci a pour conséquence un déplacement de la zone hydrique de stabilité fongique des grains à l'intérieur de la zone thermique. Située entre 60 et 75% d'H.R. aux trois températures supérieures à 20°C, elle s'élève entre 75% et 85% d'H.R.

2) Evolution qualitative des moisissures

Le développement des moisissures dans les zones de multiplication est marqué par l'essor des *Aspergillus*, à l'exclusion des autres composantes de la flore initiale. Toutefois certains *Penicillium* parviennent également à se multiplier à 25°C sous 95% d'H.R. et à 30°C sous 90% d'H.R.

Voici par exemple l'évolution floristique des lots stockés à 25°C (Figure 8).

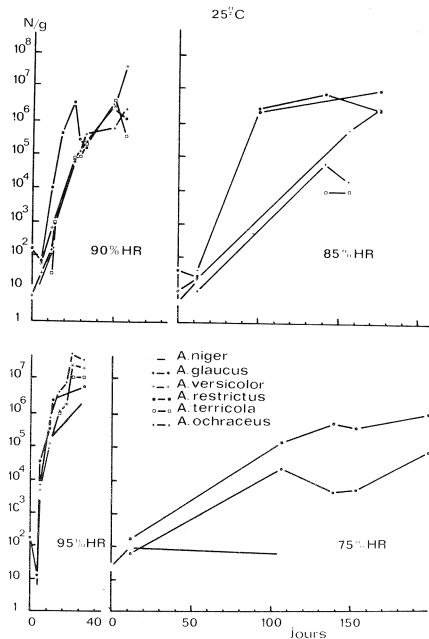


Figure 8. Evolution floristique des lots de café vert Arabica stockés à 25°C, sous différentes conditions d'humidité relative

à 95 et 90% d'H.R. tous les *Aspergillus* qui s'implantent se développent pratiquement avec la même rapidité au début, puis les *Aspergillus versicolor* prédominent, tandis que l'accroissement d'*Aspergillus niger* se ralentit;

à 75% d'H.R. *Aspergillus restrictus* et des *Aspergillus* du groupe *glaucus* se développent, ce sont des espèces plus osmophiles que les précédentes;

à 85% d'H.R. la mycoflore qui se développe est intermédiaire, puisqu'elle comporte tout à la fois de l'*Aspergillus versicolor* et de l'*Aspergillus terreus*.

A une H.R. donnée, lorsque l'on s'écarte de la température de développement maximal (30°C), seuls parviennent à s'implanter des *Aspergillus* du groupe *glaucus* (*A. restrictus*). Ceci met bien en lumière l'influence des microclimats sur la nature de la flore qui peut s'installer.

DISCUSSION DES RESULTATS

Les résultats de cet essai de stockage complètent et confirment ceux, beaucoup plus limités, de la première expérience.

Il est sans doute dommage que l'état initial du lot soit médiocre, ce que traduit un goût à la tasse moins bon et un taux de pollution fongique plus élevé que lors du précédent essai.

Mais d'une part, en ce qui concerne la pollution fongique que nous ne possédons que peu de point de comparaison les études bactériologiques sur le café étant rares; cette flore xérophile est surtout riche en *Aspergillus*.

D'autre part la qualité à la tasse observée au temps zéro est représentative de la qualité commerciale moyenne que l'on observe à l'heure actuelle; en effet on constate depuis quelques années, et quelle que soit l'origine géographique du café, une certaine dégradation de la qualité, peut être due à des conditions de récolte moins bonnes. Au cours de notre essai, l'évolution très rapide des cafés vers des goûts mauvais n'a pas permis d'établir s'il existe une corrélation entre le goût et la population fongique. A ce point de vue une étude complémentaire même très allégée sur le plan expérimental, s'avère nécessaire.

A. CORRELATION ENTRE LE NIVEAU DE POLLUTION FONGIQUE ET LA TENEUR EN EAU

Les examens microbiologiques montrent que la flore bactérienne joue un rôle négligeable et ne présente aucun risque pour le stockage, puisqu'elle diminue quantitativement en fonction du temps.

Si aucune levure n'a été décelée, à l'inverse de l'expérience précédente, bien au contraire les moisissures

se développent d'autant plus activement que la température et l'humidité relative du stockage sont plus élevées. Quand on observe simultanément les courbes d'évolution de la population fongique et de la teneur en eau en fonction du temps (Figure 2 et 7) on est frappé par leurs allures très similaires et leur variations simultanées, quasi superposables.

Si l'on considère, par exemple, à 30 jours de stockage la teneur en eau du grain, et le niveau de pollution fongique, on trouve entre les deux (Fig.9), indépendamment de la température et de l'humidité relative de stockage, une corrélation très hautement significative ($y = 0,242x - 0,852$ $r = 0,89^{***}$ $ddl = 18$).

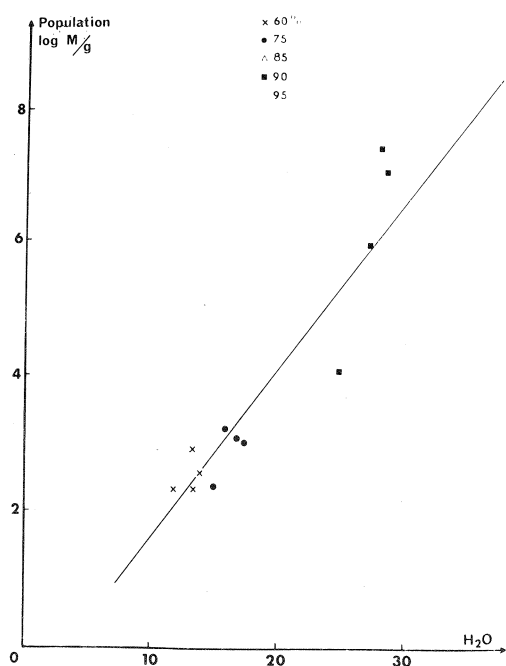


Figure 9. Corrélation, après 50 jours de stockage de café Arabica entre la flore fongique et la teneur en eau des grains, pour les différentes combinaisons de température et de humidité relative ($y = 0,242x - 0,852$ $r = 0,89^{***}$ pour $ddl = 18$).

On a montré que l'augmentation de teneur en eau résulte non pas de variation de l'H.R., qui demeure constante, mais d'un changement de l'affinité du substrat vis-à-vis de l'eau, concomitant avec une diminution de la matière sèche totale: on est donc conduit à formuler l'hypothèse que les moisissures, dont le démarrage est lié, au temps zéro, à l'H.R., et à la température, ont un métabolisme actif qui aboutit, soit à la disparition préférentielle de parties hydrophobes, soit à la libération de substances hydrophiles, soit plus sûrement aux deux phénomènes à la fois. Mais cette hypothèse demande une vérification expérimentale qui pourrait être faite par des dosages biochimiques sur les principaux

constituants du grain en cours de stockage.

Par ailleurs, l'analyse floristique a montré la présence d'*Aspergillus restrictus* qui est la moisissure la moins exigeante en eau, et qui par conséquent se développe à des humidités relatives peu élevées (ainsi par exemple *A. restrictus* se développe dans le soja ayant une teneur en eau de 12,5%. CHRISTENSEN, KAUFMANN, 1965) Cette moisissure est responsable de l'altération du germe de blé dans les stockages de longue durée (1 à 2 ans).

B. DIAGRAMME ISOCHRONE DE CONSERVATION

Les courbes cinétiques d'évolution de la population de moisissures, peuvent être exprimés selon des isothermes de conservation, définies comme le lieu des points, représentatif pour une même température, d'un certain niveau de pollution fongique, en fonction de la durée et de l'humidité relative de stockage; en extrapolant ces courbes, et en considérant les valeurs correspondant à certaines durées de conservation, 10 jours, 30 jours,.... etc., on peut alors tracer ce que nous appelons les "isochrones" de conservation; lieu des points d'égale durée de conservation (représentatif d'un certain niveau d'altération) en fonction de la température et de l'humidité relative.

Nous avons essayé d'établir ces isochrones pour le seuil de pollution de 10^4 moisissures/gramme (Fig.10); ce seuil est arbitraire, mais néanmoins représente souvent, d'après notre expérience sur d'autres grains, un seuil critique sur le plan technologique. Par ailleurs LAFFOND GRELLETY (1972) montre que cette valeur constitue également un seuil critique sur le plan hygiénique dans le cas des aliments pour animaux. Les isochrones ont été établies en fonction de l'H.R., base constante, plutôt qu'en fonction de la teneur en eau qui a fluctué.

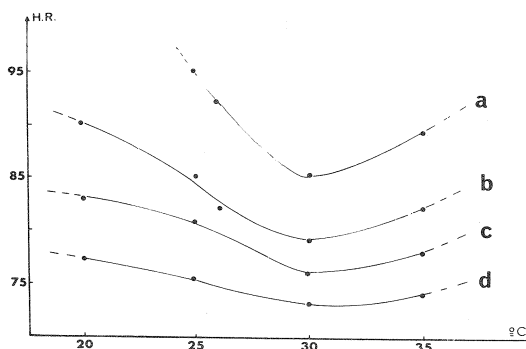


Figure 10. Diagramme isochrone de conservation du café Arabica en atmosphère aérée: lieu des points d'égale durée de conservation (a = 10 jours; b = 30 jours; c = 50 jours; d = 100 jours) correspondant au seuil de pollution fongique de 10^4 germes/gramme, en fonction de l'humidité relative et de la température de stockage.

Les courbes obtenues ont une allure classique, analogue à celles que nous avons observées sur le blé, colza, tournesol (GUILBOT, POISSON, DESVEAUX, 1962; GUILBOT, POISSON, 1963; GUILBOT, POISSON 1965) Elles montrent un pic correspondant à l'optimum de développement des moisissures à 30°C et tendent vers une limite (72 à 73% d'H.R.) correspondant au développement d'A. restrictus.

Même si la reproductibilité de telles courbes n'est pas toujours excellente (influence de l'état initial du lot en expérience, difficulté d'extrapolation, choix du seuil) elles permettent néanmoins de situer des plages - H.R. et température - de conservation plus ou moins sûres.

Si l'on tient compte de ce qu'aux températures élevées, supérieures à 30°C, le goût à la tasse s'altère très vite on peut en conclure qu'une bonne conservation sera assurée, en atmosphère aérée, en-dessous de 25°C, pour une H.R. inférieure à 76% (durée supérieure à 100 jours) si l'H.R. est comprise entre 76 et 82-83%, la durée se situera entre 50 et 100 jours; au-dessus de 83% la durée sera inférieure à 50 jours.

CONCLUSION

Le travail qui vient d'être présenté est un premier pas vers la prévision rationnelle des durées probables maximales de stockage en atmosphère aérée.

Mais il reste encore beaucoup à faire, tant pour préciser les données de ce diagramme isochrone, que pour le relier au critère de qualité technologique essentiel, le goût à la tasse.

Il conviendra également de préciser les conditions de conservation en atmosphère confinée, de suivre l'évolution biochimique des grains et de voir l'influence, au niveau de la conservation, des principales étapes technologiques: culture, récolte, séchage, traitement par voie humide ou sèche. Ce n'est qu'en possession de toutes ces données que l'on pourra prétendre maîtriser les opérations de stockage.

BIBLIOGRAPHIE

- CHRISTENSEN C.M., KAUFMANN H.H. Deterioration of stored grains by fungi. Annual Review of Phytopathology, 1965, 3, 69-84.
CORTE DOS SANTOS A., HAHN D., CAHAGNIER B., DRAPRON R., GUILBOT A., LEFÈVRE J., MULTON J.L., POISSON J., TRENTÉSAUX E., Etude de l'évolution de plusieurs caractéristiques d'un café Arabica, au cours d'un stockage expérimental effectué à cinq humidités relatives différentes. Café, Cacao, Thé, 1971, XV, 4, 329-339.
DRAPRON R., GUILBOT A., Contribution à l'étude des réactions enzymatiques dans les milieux biologiques peu hydratés. Ann. Technol. Agric.

1962, 11, 3, 175-218.

GUILBOT A., POISSON J., DESVEAUX R. Stockage du Colza en atmosphère renouvelée. Compte-rendu du C.E.T.I.O.M., 1962, Paris.

GUILBOT A., POISSON J., Conditions de stockage et durée de conservation des grains. Journées d'étude sur la conservation du grain. I.T.C.F., 1963, Paris.

GUILBOT A., Détermination de la teneur en eau des cafés. Méthode de référence et méthodes pratiques. Café, Cacao, Thé, 1963, 3, 192-199.

GUILBOT A., POISSON J., L'évolution de l'acidité des graines oléagineuses au cours du stockage. Journée d'Information F.N.C.S.O., 1965, C.E.T.I.O.M., Paris.

HAHN D., VINCENT J.C., Essais de mesures spectrophotométriques sur cafés vert et torréfié et sur cacao, Café, Cacao, Thé, 1972, XVI, 2, 149-159

LAFFOND-GRELLETY J., L'analyse mycologique des aliments du bétail. Les Industries de l'Alimentation Animale. 1972, 1, 9-22.

LOZET F., Communication inédite, 1937

MULTON J.L. Contribution à l'étude de l'eau dans les mécanismes de dénaturation thermique des protéines en milieu solide peu hydraté. Thèse de Doctorat ès-Sciences, Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1969.

POISSON J., CAHAGNIER B., Aspect microbiologique de la conservation du maïs-grain humide par l'acide propionique. Ann. Technol. Agric., 1972, 21, 2, 99-122.

TRENTÉSAUX E., Evolution de certaines caractéristiques physiologiques et biochimiques du grain de blé au cours de stockages expérimentaux en atmosphère renouvelée. Rapport de D.E.A. de Physiologie végétale appliquée. Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1970.

WILBAUX R., HAHN D., Contribution à l'étude des phénomènes intervenant au cours de la conservation du café vert. Café, Cacao, Thé, 1966, 10, 342-367.

MULTON J.L., POISSON J., CAHAGNIER B., HAHN D., BAREL M., CORTE DOS SANTOS A., Evolution des plusieurs caractéristiques d'un café Arabica au cours d'un stockage expérimental effectué à cinq humidités relatives et quatre températures différentes. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Un café Arabica préparé par voie humide a été soumis en laboratoire à des stockages expérimentaux en atmosphère renouvelée, à quatre températures (20-25-30 et 35°C) et pour chaque température cinq humidités relatives (H.R.) différentes (60, 75, 85, 90 et 95%). Les échantillons prélevés périodiquement ont été soumis aux analyses suivantes.

Evolution de la teneur en eau des grains

Bien que les grains aient été maintenus à H.R. constante, on a observé une augmentation de leur teneur en eau d'autant plus élevée et plus rapide que les conditions de stockage étaient plus mauvaises. On a pu montrer que cette évolution est due à une modification de l'affinité du substrat vis-à-vis de l'eau (changement de la courbe de sorption).

Evolution du goût à la tasse et de la coloration

L'évolution de la luminance et des qualités organoleptiques ont été étudiées en fonction de divers paramètres du stockage, pour essayer d'établir une relation entre les deux grandeurs.

Evolution de la microflore

L'analyse quantitative des populations microbiennes des grains de café a nécessité la mise au point d'une méthode dont l'originalité réside dans l'importance de la prise d'essai.

Les populations bactériennes diminuent au cours du stockage d'autant plus fortement que les H.R. et les températures sont plus élevées.

Aucun développement de levures n'a été mis en évidence. Les moisissures se développent très rapidement aux humidités relatives de 95-90 et 85%, beaucoup plus lentement à 75% et pratiquement pas à 60%, et ceci d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Les moisissures qui prennent leur essor sont essentiellement constituées par des *Aspergillus* (*A. niger*, *A. ochraceus*, *A. glaucus*, *A. versicolor*, *A. repens*, *A. terricola*) et par quelques *Penicillium* (sauf à 35°C).

La discussion générale des résultats permet, d'une part de dégager la corrélation existant entre l'augmentation de la teneur en eau et le développement des moisissures et d'autre part d'établir des diagrammes isochrones de conservation relatifs aux moisissures.

MULTON J.L., POISSON J., CAHAGNIER B. HAHN D., BAREL M., CORTE DOS SANTOS A., Evolución de varias características de una café Arabica en el curso de un almacenamiento experimental efectuado a cinco humididades relativas y cuatro temperaturas. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Un café Arabica, preparado por vía húmeda, fue sometido a almacenamientos experimentales en atmósfera renovada, a cuatro temperaturas (20-25-30 y 35°C) y para cada temperatura cinco humididades relativas (H.R.) diferentes (60-75-85-90 y 95%). Las muestras sacadas periódicamente fueron sometidas a los siguientes análisis

Evolución del contenido en agua de los granos

Aunque los granos se mantuvieron en humedad relativa constante se observó un aumento de su contenido en agua tanto más elevado y más rápido que las condiciones de almacenamiento siendo deficientes. Se pudo demostrar que esa evolución es debida a una modificación de la afinidad del sustrato al frente del agua (cambio de la curva de sorción).

Evolución del sabor en la taza y de la coloración

La evolución de la luminancia y la evolución de las calidades organolépticas, han sido estudiadas en función de diversos parámetros de almacenamiento para ensayar el establecimiento de una relación entre la luminancia y el análisis sensorial.

Evolución de la microflora

El análisis cuantitativo de las poblaciones microbianas de los granos de café necesitó el empleo de un método en el cual la originalidad reside en la importancia de la toma de ensayos. Las poblaciones bacterianas, en el conjunto disminuyen en el curso del almacenamiento, en todas las condiciones realizadas; su regresión es tanto más importante que las humididades relativas y las temperaturas son más elevadas. El moho se desarrolla más rápidamente en las humididades relativas de 95-90 y 85%, mucho más lentamente en 75% y prácticamente no se desarrollan en 60% y este mucho más rápidamente ya que la temperatura es más elevada.

El moho que tiene su desarrollo en el curso del almacenamiento es esencialmente constituido por *Aspergillus* (*A. niger*, *A. ochraceus*, *A. glaucus*, *A. versicolor*, *A. repens*, *A. terricola*) y por algunas *Penicillium* (excepto a 35°C).

Ningún desarrollo de levaduras ha sido puesto en evidencia.

La discusión general de los resultados, permite, por una parte establecer la correlación existente entre el aumento del contenido en agua y el desarrollo del moho, y por otra parte establecer diagramas isocronos de conservación relativos a el moho.

MULTON J.L., POISSON J., CAHAGNIER B. HAHN D., BAREL M., CORTE DOS SANTOS A., Evolution of some characteristics of Arabica coffee during experimental storage with five relative humidities and four different temperatures. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

An experimental laboratory storage trial has been made with a wet processed Arabica coffee in renewed atmosphere, at four temperatures (20, 25, 30 and 35°C) and five relative humidities (R.H.) (60, 75, 85, 90 and 95%). The samples, periodically picked off, have been analysed in the following way.

Change of water content of grains

An increase of the water content has been observed which was all the more important and faster as the storage conditions became worse. This increase is due to a change of the substrate affinity for water (change of sorption isotherm curve).

Change of taste and coloration

The change of luminance and of organoleptic qualities has been studied as a function of storage parameters, in order to establish a correlation between them.

Change of microflora

The quantitative analysis of microbial populations of coffee grains necessitated the development of a method the originality of it being the weight of samples. Bacterial populations decrease all the more during storage, as R.H. and temperature get higher.

There is no evidence for yeast development. Moulds grow quickly at R.H. 95-90 and 85%, much slower at 75%; at 60% R.H. practically no growth takes place, and in general the mould development is all the more important as the temperature is higher.

The observed moulds are essentially composed of Aspergillus (A. niger, A. ochraceus, A. glaucus, A. versicolor, A. repens, A. terricola) and of several Penicillium (excepted at 35°C).

The general discussion of these results shows that there is a positive correlation between moisture content and moulds development, it is possible to draw an isochronal diagram of preservation, according to moulds development.

MULTON J.L., POISSON J., CAHAGNIER B., HAHN D., BAREL M., CORTE DOS SANTOS A., Entwicklung verschiedener Merkmale eines Arabicakaffees, während einer Versuchslagerung bei fünf relativen Feuchtigkeiten und vier verschiedenen Temperaturen. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Ein Arabicakaffee durch feuchte Methode behandelt, wurde einer Versuchslagerung im Labor unternommen mit erneuerten Atmosphäre, vier Temperaturen (20, 25, 30 und 35°C) und fünf verschiedene relative Feuchtigkeiten (60, 75, 85, 90 und 95%). Die zeitweise entfernten Proben wurden folgenden Analysen unterzogen.

Entwicklung des Wassergehalts der Bohnen

Obwohl sich die Bohnen unter ständiger relativer Feuchtigkeit befanden, hat man eine Zunahme des Wassergehaltes beobachten können, viel höher und schneller als die Lagerungsbedingungen schlechter waren. Man konnte beweisen, dass diese Entwicklung wegen einer Veränderung der Verwandtschaft des Substrats mit dem Wasser (Wechsel der Sorptionskurve) erfolgte.

Entwicklung des Geschmacks und der Färbung

Die Entwicklung der Luminiszenz und der organoleptischen Qualitäten wurden in Funktion der verschiedenen Lagerungsparameter studiert, um zu versuchen eine Beziehung zwischen der Luminiszenz und der sensorischen Analyse festzulegen.

Entwicklung der Mikroflora

Die quantitative Analyse der Mikrobenpopulation der Kaffeebohnen brauchte die Anwendung der Methode in welcher die Originalität in der Wichtigkeit der Probenahme besteht. Die Bakterienpopulationen nehmen während der Lagerung ab, während die relativen Feuchtigkeiten und die Temperaturen viel höher sind.

Keine Entwicklung von Hefe wurde bewiesen. Die Schimmel entwickeln sich sehr schnell bei relativen Feuchtigkeiten von 95-90 und 85%, langsamer bei 75% und bei nahe nicht bei 60%. Die Schimmel bilden sich hauptsächlich von Aspergillus (A. niger, A. ochraceus, A. glaucus, A. versicolor, A. repens, A. terricola) und von einigen Penicillium (ausser bei 35°C).

Die Diskussion der Resultate erlaubt, einerseits eine vorhandene Korrelation zwischen der Zunahme des Wassergehaltes und der Entwicklung von Schimmel festzulegen, andererseits isochrone Diagramme für die Konservierung bezüglich der Schimmel festzustellen.

KUEHLKONSERVIERUNG BEI DER LAGERUNG VON KAFFEE

H.J. Bauder
Sulzer-Escher Wyss GmbH
Lindau/Bodensee
Germany



Presented by H.P. Müller

Das Verfahren bietet die Aussicht, maschinelle Kühlung nicht nur bei der Lagerung, sondern schon bei der Herstellung von grünem Kaffee mit grossem Vorteil anzuwenden. Es bedarf keines kontinuierlichen Betriebes, sondern kommt häufig mit einer einmaligen Abkühlung aus. Allerdings ist es für abgesacktes Gut nicht anwendbar, sondern an die Schüttung gebunden.

VERFAHRENSTECHNISCHE GRUNDLAGEN

Auf die biologisch-chemischen Zusammenhänge zwischen den Lagerungsbedingungen und der Qualitätserhaltung soll nicht näher eingegangen werden. Während die Abhängigkeit rein qualitativ als bekannt vorausgesetzt werden darf, sind für quantitative Angaben offenbar die

nötigen Grundlagen noch nicht systematisch untersucht worden.

Für die Pufferlagerung erntefuechten Kaffees ist die Abhängigkeit der enzymatischen Atmung von der Gutstemperatur massgebend. Da die Wassergehalte der Kaffeekirsche bei beiden Verarbeitungsverfahren im Erntezustand einem Sorptionsgleichgewicht der Lückenraumluft in der Schüttung von mehr als 90% rel. Feuchte entsprechen, spielt die Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre keine Rolle. Das gleiche gilt für alle Verarbeitungsstadien bis hinein in den Trocknungsprozess.

Danach jedoch gilt es, entsprechend dem üblichen Wassergehalt des grünen Kaffees von 12%, eine Luftfeuchtigkeit von ca. 50% einzuhalten. Von der gleichzeitig anzu

strebenden Temperatur fehlen bisher wohl genauere Vorstellungen. Es wird angegeben, dass sie 80°F (27°C) nicht überschreiten sollte.

Die Wirkungsweise der Kühlkonservierung beruht darauf, dass ein Strom gekühlter Luft solange durch das Gut geschickt wird, bis sich dieses auf die Eintrittstemperatur der Luft abgekühlt hat. Die Luft muss dabei so geführt werden, dass eine sogenannte Kolbenströmung entsteht. Dann kann sich eine Abkühlungsschicht ausbilden, die allmählich den ganzen Gutstapel durchwandert. Die Verhältnisse zeigt schematisch Bild 1 am Beispiel eines Lagerbehälters mit Trichterauslauf: die aus dem Freien angesaugte Luft - oder auch, falls der Enthalpiewert der Aussenluft höher ist, im Vorteil im geschlossenen Kreislauf geführte Rückluft aus dem Behälter - wird im Verdampfer der Kältemaschine auf die gewünschte Endtemperatur des Kühlgutes - also der Kirschen oder Bohnen abgekühlt, wobei gleichzeitig Wasserdampf austaut, und sodann über geeignete Verteiler im Trichterboden dem Kühlgut zugeführt. Die Ausführung der Verteiler ist nicht kritisch, da das Kühlgut in der Schüttung schon nach kurzen Strömungswegen für eine gleichmässige Verteilung über den vollen Behälterquerschnitt selbst sorgt und so die Voraussetzung für die Entstehung der genannten Abkühlungsschicht schafft, die allen Wärmeaustauschvorgängen bei gleichmässiger Durchströmung von Schüttgütern (d.h. bei Kolbenströmung) eigentümlich ist.

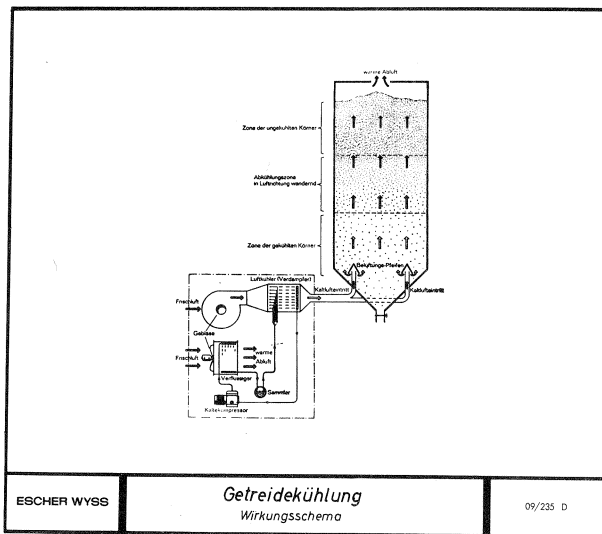


Bild 1. Wirkungsschema der Kühlkonservierung

Diese Schicht durchwandert also in Strömungsrichtung der Luft allmählich die ganze Behälterhöhe, wobei ihre vordere Begrenzung die Temperatur des noch ungekühlten Gutes bildet, die hintere Begrenzung der Luft Eintrittstemperatur in den Lagerbehälter entspricht und zwischen diesen beiden Grenzflächen ein stetiger Uebergang herrscht.

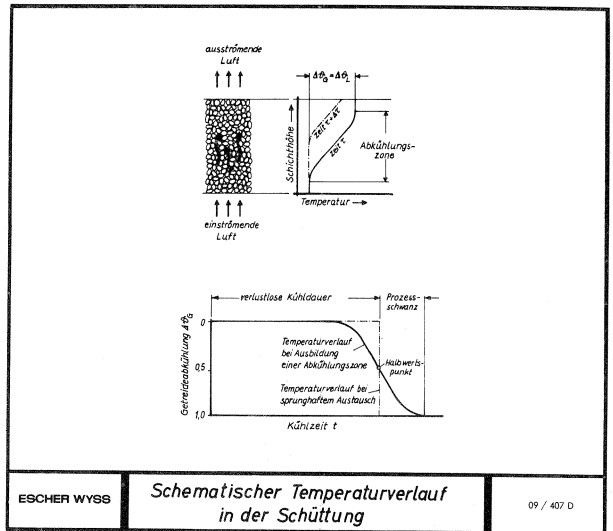


Bild 2. Schematischer Temperaturverlauf oben: in der Abkühlungsschicht unten: in der Schüttung als Ganzes

Die Dicke der Schicht nimmt bei dieser Wanderung zu und erreicht die Grössenordnung von eins bis zwei Metern. Die Kühlung des ganzen Behälterinhaltes ist erst dann beendet, wenn die Untergrenze der Schicht die Schüttungsoberfläche erreicht hat, wenn also die Luft mit der gleichen Temperatur oben abströmt, mit der sie unten eintritt. Die Dauer des Abkühlungsprozesses ist in erster Linie vom zugeführten Mengenstrom der Luft abhängig und ergibt sich, bei etlichen Vereinfachungen aus der Wärmebilanz zwischen zugeführter Luft und abgekühltem Gut:

$$m_L \cdot c_{pL} \cdot \Delta t_L \cdot z = M_G \cdot c_G \cdot \Delta t_G \quad (1)$$

Auf der linken Seite dieser Bilanz stehen der Mengenstrom m_L der Luft in der Zeiteinheit, die spezifische Wärme c_{pL} der Luft, die Erwärmung Δt_L , die die Luft beim Durchströmen des Gutes erfährt, und z eben die gesuchte Abkühlungsdauer. Auf der rechten Seite der Gleichung stehen die Gesamtmenge des abzukühlenden Gutes M_G , seine spezifische Wärme c_G und die Differenz Δt_G zwischen seiner Anfangs- und Endtemperatur also seine Abkühlung.

Da die Beträge der Temperaturdifferenzen Δt auf beiden Seiten, bei der oberen dargelegten Prozessdurchführung, einander entsprechen, können sie eliminiert werden. Damit wird die Abkühlungsdauer

$$z = (M_G \cdot c_G) / (m_L \cdot c_{pL}) \quad (2)$$

oder, bei gegebener Abkühlungsdauer, der Luftmengenstrom

$$m_L = (M_G / z) \cdot (c_G / c_{pL}) \quad (3)$$

Das Produkt aus Luftmengenstrom und Abkühlungsdauer, $m_L \cdot z$, entspricht der erforderlichen Gesamtmenge der Luft. Bezieht man diese auf die Gutsmenge M_G , so erhält man die wichtige Grösse des spezifischen Luftbedarfes:

$$l_o = m_L \cdot z / M_G \quad (4)$$

Mit Hilfe von Gleichung (1) lässt sich dieser angeben zu

$$l_o = c_G / c_{pL} \quad (5)$$

Der spezifische Luftbedarf ist somit nur abhängig vom Verhältnis der spezifischen Wärmen von Gut und Luft und wird von den Anfangs- oder Endtemperaturen nicht beeinflusst.

Nun handelt es sich bei Kaffee in allen Stadien seiner Verarbeitung aber um ein sorptives Gut, das mit dem Wasserdampfgehalt der Luft einen Gleichgewichtszustand anstrebt (Bild 3).

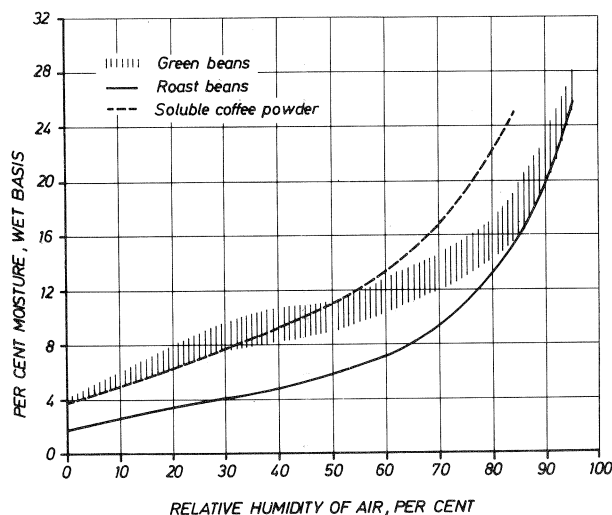


Bild 3. Sorptionsgleichgewicht von Kaffee (nach Sivetz/Foote: Coffee Processing Technology, Vol. 1. AVI, Westport USA 1963).

Daher tritt zum reinen Wärmeaustausch beim Abkühlungsprozess noch ein Stoffaustausch hinzu, denn die Luft ändert im Laufe ihrer Erwärmung ihr Sorptionsvermögen gegenüber dem Gut. Bei richtiger Prozessführung tritt im allgemeinen ein Wasserdampftransport vom Gut zur Luft auf. Da die Verdampfungswärme für die ausgetauschte Stoffmenge, bei dem im allgemeinen vorliegenden Zustandsverlauf der Luft, nur aus dem Gut kommen kann, so kühlt sich dieses entsprechend ab. Der Stofftransport verstärkt also um diese latente Wärme den oben beschriebenen blossen Austausch fühlbarer Wärme und verringert entsprechend G.(5) den spezifischen Luftbedarf, bei Kirschen und ungetrockneten, fermentierten Bohnen als Kühltgut etwa auf die Hälfte. Es bleibt nun noch zu fragen,

ob eine einmalige Abkühlung ausreicht bzw. wie oft sie zu wiederholen ist, um eine Qualitätsschädigung mit Sicherheit zu vermeiden. Die Frage ist in erster Linie anhand der beabsichtigten Lagerdauer zu beantworten. Nach der Abkühlung setzt infolge des Wärmeeinfalls durch die Behälterwände und die beim Lebensprozess des Gutes freigesetzte Atmungswärme die allmähliche Wiedererwärmung ein. Dabei spielt der Wassergehalt des Gutes eine ausschlaggebende Rolle, denn bekanntlich nimmt die Respirationsrate exponentiell mit der Gutsfeuchtigkeit zu. Beispielweise entwickelt Getreide die hundertfache Wärme, wenn bei gleicher Temperatur der Wassergehalt verdoppelt wird. Die Verhältnisse beim Kaffee werden nun sehr verschieden sein, je nachdem, in welchem Stadium er kühlkonserviert werden soll. Während bei Kirschen die hohe Gutsfeuchtigkeit eine Wiedererwärmung auf die Ausgangstemperatur voraussichtlich innerhalb von einigen Tagen herbeiführen wird, dürfte bei der Kühlung von grünem Kaffee mit etwa 12% Wassergehalt eine einmalige Abkühlung für mehrere Monate zu reichen, ohne dass der Temperaturanstieg gefährlich wird.

Die Wärmedämmung der umschliessenden Wärme spielt in sofern eine untergeordnete Rolle, als körnige Güter in der Schüttung, und besonders Güter die mit geringen Wassergehalten, eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen, so dass der Wärmeeinfall keine besonderen Schutzmassnahmen erfordert.

Neben der in Bild 1 dargestellten Kühlung in der Silozelle ist daher auch die Lagerung in flachen Speichern denkbar, sofern die entsprechenden Fördermittel zur Verfügung stehen. Die Luftzuführung kann dort über am Boden ausgelegte Kanäle erfolgen, wie es, für die Verhältnisse bei Getreide, Bild 4 zeigt.

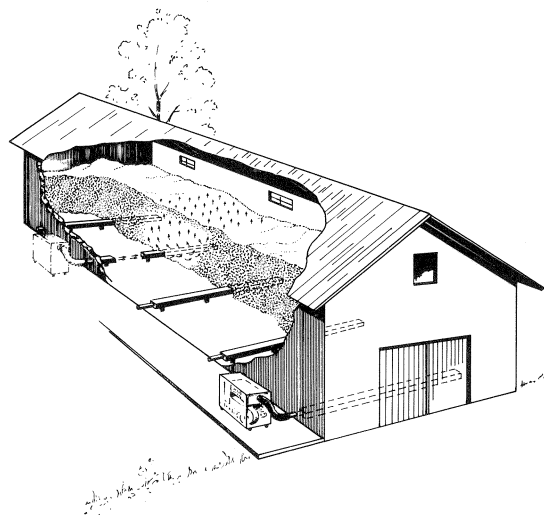


Bild 4. Kühlkonservierung von Getreide im Flachspeicher

ANWENDUNG BEI DER HERSTELLUNG UND LAGERUNG VON KAFFEE

Die Bedeutung, die der Möglichkeit einer Kühlkonservierung bei der Kaffeeherstellung zukommt, lässt sich anhand der Verarbeitungsganges am besten zeigen. Hier bei erweist sich, dass die Aufbereitung nach dem Waschverfahren bereits in den ersten Prozess-Stufen die Kühlkonservierung eine nützliche Ergänzung der bestehenden Einrichtungen sein kann, indem sie Engpässe in der Verarbeitungskapazität auszugleichen vermag. Die Forderung, bei gewaschenem Kaffee innerhalb von 1 1/2 Tagen nach dem Pflücken mit dem Trocknen zu beginnen, ist dabei massgebend.

Es beginnt unmittelbar nach der Ernte und hängt mit der unterschiedlicher Dauer zusammen: wenn die Masse der Ernte in wenigen Wochen einzubringen ist, sei es regional bedingt, sei es witterungs- oder reifebedingt, dürfte die Bereitstellung einer ausreichenden Verarbeitungskapazität gewöhnlich nicht rentabel und daher meist auch nicht anzutreffen sein. Der erste Engpass entsteht dann bei der Annahme der gepflückten Kirschen, d.h. vor der Reinigung und Klassierung. Bei Nachklassierung besteht eine begrenzte Abhilfe im Wässern des Anlieferungsüberschusses, um die Selbstwärmung zu verhindern.

Die Kühlkonservierung hingegen bietet die Möglichkeit einer echten Pufferung, indem sie die Zwischenlagerung über mehrere Tage hinweg ohne Beeinträchtigung der Qualität erlaubt. Ein Vorteil dürfte bereits auch sein, die am späten Nachmittag gepflückten Kirschen nicht mehr bis zur Fermentation verarbeiten zu müssen.

Die Fermentation kann zur nächsten Engstelle werden, wenn sie länger als vorgesehen dauert. Diese Verzögerung wirkt dann zurück auf die Annahme und führt dort zum Stau, d.h. wiederum zur gleichen Lage wie bereits beschrieben. Auch in diesem Fall vermag die Kühlkonservierung auszugleichen. Sie müsste somit in der Lage sein, die Verarbeitung gewaschenen Kaffees von dem ihr eigentümlichen Zeitdruck zu befreien.

Ein Schwerpunkt beim Vergleich der verschiedenen Nutzungsmöglichkeiten der Kühlkonservierung während der Rohkaffee-Herstellung dürfte die Trocknung sein. Da ihre Dauer nicht zu beeinflussen ist, die Anschaffungskosten für die erforderlichen Einrichtungen aber den Investitionsaufwand einer Verarbeitungsanlage wesentlich bestimmen werden die Trocknungsleistungen im allgemeinen wohl nicht zu gross, sondern eher zu klein dimensioniert werden. Zwar ist die Trocknung beim Kaffee eine integrale Stufe der Verarbeitung und damit die Einrichtung hierzu eine zwingende Notwendigkeit. Dennoch wird es auch bei der maschinellen Kaffeetrocknung Engpässe geben, hängt sie doch als letztes Glied der Rohkaffee-Verarbeitungskette von der Auslastung der vorhergehenden Glieder ab. Es wird auch berichtet, dass beim Auftreten von

Trocknungsengpässen die Kontinuität der Verarbeitung durch Zwischenlagerung von teiltrockenem Kaffee aufrechterhalten wird. Das Risiko solcher Praktiken ist nicht zu übersehen. Hier könnte die Kühlkonservierung, mit der Möglichkeit zu beträchtlicher Verlängerung der Zeiten für die Zwischenlagerung, und dies absolut risikofrei eine wesentliche Erleichterung für die Prozessführung bringen. Die zusätzlichen Kosten werden schon durch die bessere Auslastung der Trockner in vielen Fällen aufgewogen werden. Zur Aufnahme des zu puffernden Kaffees könnten die bereits zur Zwischenlagerung oder zum Feuchtigkeitsausgleich vorhandenen Behälter verwendet werden, die mit vermutlich geringem Aufwand mit Luftzuführungen zu versehen wären.

Hält also die Kühlkonservierung bereits für die maschinelle Trocknung gewichtige Vorteile bereit, so gilt das umso mehr für die Sonnenstrahlungstrocknung, denn hier kommt das Wetterrisiko erneut ins Spiel. Die Schere zwischen Risikominderung und Rentabilitätsminderung öffnet sich hier auch deswegen noch schneller als bei der maschinellen Trocknung, weil die Einrichtung der Trocknungsterrassen vergleichsweise erheblich teurer ist. Natürlich wird das durch die kostenlose Energie mehrfach wettgemacht, aber nur solange als während der Trocknung der Wetterverlauf günstig bleibt. Die Kosten dieser arbeitsintensiven Trocknungsmethode wachsen schnell durch zusätzliche Manipulationen, wie Bergen, Ausbreiten und Umschufeln. Aber nicht nur das Kostenrisiko wächst, sondern auch das Qualitätsrisiko, denn bei länger anhaltendem Schlechtwetter wird die Trocknungsdauer zu lange ausgedehnt und Schimmelbildung setzt ein. Hier muss die Kühlkonservierung geradezu als ideale Abhilfe erscheinen. Sie könnte angesichts stetig steigender Lohnkosten sogar Einfluss nehmen auf eine sonst vielleicht unabweichliche Tendenz weg von der natürlichen und hin zur künstlichen Trocknung, mit der daraus folgenden Notwendigkeit, grosse Mittel in die Umrüstung der Betriebe zu investieren.

Es bleibt nun noch zu untersuchen, ob die auf die Verarbeitung folgende Lagerung des grünen Kaffees von der Kühlkonservierung vorteilhaften Gebrauch machen kann. Bei der üblichen Trocknung auf einen Restwassergehalt von 12% gilt die Qualitätserhaltung als gesichert, sofern die Lagerung in Regionen mit trockenem und relativ kühlem Klima erfolgt, also in höher gelegenen Gegenden. Da für die Seehäfen, in denen der Kaffee verschifft wird, diese Voraussetzung nicht gilt, vielmehr tropisches Klima herrscht, ist dort die Qualität stark gefährdet. Eine Lagerdauer von wenigen Wochen genügt offenbar schon, um durch Veränderungen infolge Feuchtigkeitsaufnahme die Qualität zu beeinträchtigen. Bei längerer Lagerdauer unter diesen Umständen kann die ursprüngliche Qualität weitgehend verloren gehen. Man ist daher im allgemeinen bestrebt, den Kaffee kurz vor der Verschiffung zum Hafen zu transportieren und ist damit von der Einhaltung der vereinbarten Termine abhängig. Das Risiko von Qualitätsverlusten wird dabei so

hoch eingeschätzt, dass die Klimatisierung der Hafen läger angestrebt wird.

Nun sind die Einrichtungen hierzu aber kostspielig, da neben der Klimazentrale auch noch ein Netz von Luftkanälen für die gleichmässige luftdichte Gebäudeumschliessung und möglichst auch deren Wärmedämmung erforderlich ist. Demgegenüber würde die Kühlkonservierung einen bescheidenen Aufwand bedeuten, denn bei der Konservierung in der Schüttung entfallen alle diese Voraussetzungen. Sie besitzt nur eine einzige Voraussetzung gerade diese aber kann bisher zum geringsten Teil erfüllt werden, nämlich der Verzicht auf die Sacklagerung. Das Prinzip der Kühlkonservierung ist an die Schüttlagerung gebunden und nicht für die Sacklagerung anwendbar, da nur bei Kolbenströmung der Kaltluft sich die wandernde Kühlzone ausbildet, die eben die gleichmässige Temperatur- und Feuchtigkeitsverteilung hinterlässt, die durch den weitgehenden Selbstabschluss der Schüttung gegenüber Wärme- und Stoffaustausch mit der Umgebung über lange Zeit erhalten bleibt.

Da Sortentrennung, Transport, Verschiffung und Verteilung aber die Absackung des Kaffees bedinge, wäre so mit an eine verbreitete Nutzung der grossen Vorteile der Kühlkonservierung für die Rohkaffee-Lagerung kaum zu denken, es sei denn, die Absackung braucht erst bei der Verschiffung zu erfolgen. Als eine vorteilhafte Lösung des Problems wäre aber der Uebergang von der Absackung zur Containerisierung des Kaffees anzusehen, die auch an Bord mit Hilfe der Kühlkonservierung gut zu beherrschen wäre.

Wie auch immer die endgültigen Ausführungsformen des Verfahrens aussehen würden, müssten doch seiner praktischen Einführung grundlegende Versuche vorangehen, in denen insbesondere die Halbarkeitsverlängerung bzw. die Qualitätsverbesserung als Funktion der Temperatur zu untersuchen wäre.

Die Aufzählung der Anwendungsmöglichkeiten wäre unvollständig ohne die Erwähnung des Vorteils, den die Kühlkonservierung der Rösterei zu bieten vermag; in den Röstereien einiger grosser Verbraucherländer treten mehrmals im Jahr regelmässig Stosszeiten auf, die durch erhöhten Kaffeekonsum verursacht werden. Eine Produktion auf Vorrat ist aber wegen der Qualitätsverluste bei der üblichen Lagerung von Röstkaffee nicht möglich. Die Lagerung in gekühltem Zustand würde jedoch die nachteiligen Vorgänge einschränken, wobei anstelle von Luft als Kühlmittel mit Vorteil ein Schutzgas anzuwenden wäre. Die Kühlkonservierung könnte auch diese Aufgabe durch einen geschlossenen Kreislauf des Kühlmittels, in einfacher Weise lösen.

Es ist an sich erstaunlich, dass bei dieser Vielzahl von möglichen Nutzungen die Kühlkonservierung noch keinen Eingang in die Kaffeeherstellung gefunden hat. Daher wäre es wünschenswert, dass nun die Diskussion darüber in Gang kommt.

BAUDER H.J. Conservation par le froid pour le stockage du café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

L'application du froid produit par des machines n'est pas nouvelle pour le stockage du café. La climatisation des entrepôts de stockage de café vert en sacs est déjà connue, mais n'est pas très répandue à cause des frais d'investissement élevés pour l'équipement nécessaire, notamment pour le circuit et la répartition régulière de l'air.

Par contre le procédé de la conservation par le froid n'est pas lié à un circuit d'air fermé, mais travaille avec un courant d'air froid produit artificiellement. Ce courant est propulsé à travers le produit en vrac forme de piston et se répartit régulièrement. Un seul passage exploite complètement le pouvoir refroidissant de l'air. Le procédé n'exige pas le refroidissement, mais se sert de l'activité auxquels le réchauffement après le refroidissement ne se fait que très lentement. Ainsi une seule ou plusieurs périodes de travail sont suffisantes, suivant le cas où on applique la conservation par le froid. Cela donne la possibilité d'installer toutes les machines et appareils nécessaires dans un groupe mobile et compact. Des utilisations multiples et variées peuvent être obtenues grâce à une condensation réfrigérante refroidi à l'air.

Jusqu'à présent la conservation par le froid n'a pas été appliquée au café. On peut démontrer, que ses avantages prouvés depuis longtemps pour la récolte et le stockage des céréales, peuvent s'appliquer en partie également à la production et au stockage du café. Les différentes difficultés dans la production s'évitent ainsi sans frais importants. Le stockage du café vert pourrait ainsi se faire sans danger, même dans le climat propre aux ports maritimes, à conditions cependant que le stockage soit effectué en vrac ou en container et non en sacs.

Cet exposé sert à faire connaître le procédé aux spécialistes et à inciter une discussion des possibilités d'application.

BAUDER H.J. Conservación en frío con el almacenamiento de café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

La aplicación de frío generado por máquinas para el almacenamiento de café no es nuevo. La climatización de los depósitos para café verde en sacos es conocida pero poco usada, por motivo de las altas inversiones que requieren las instalaciones, especialmente los circuitos para la distribución pareja del aire.

Por el contrario, el procedimiento de la conservación en frío no dependen de un circuito cerrado sino de trabajo a base de una corriente de aire frío, producido mecánicamente, la cual pasa por los granos almacenados a granel durante un tiempo determinado. El poder de

friamiento del aire es aprovechado completamente. No hay necesidad de una refrigeración continua debido a la poca respiración del grano frío, el cual se recalienta muy lentamente después del enfriamiento. Según las características del grano solamente uno o pocos períodos de refrigeración son necesarios. Por tal motivo los aparatos y máquinas para producir la corriente de aire frío pueden ser reunidos en una unidad móvil, que permite un uso universal. También el enfriamiento del condensador del refrigerante es por aire.

Hasta ahora la conservación en frío no ha sido aplicada pero las ventajas comprobadas en la cosecha y almacenamiento de cereales pueden ser parcialmente aplicadas a la producción y almacenamiento de café. Especialmente en el procesamiento se podría mantener la calidad, con pocos gastos, al almacenar el café entre las diferentes etapas de la fabricación. El almacenamiento de café verde es posible en los puertos, pero a granel (silos, bodegas y containers) y no en sacos.

Este trabajo tiene como fin poner en conocimiento del mundo científico el proceso de almacenamiento en frío y animar la discusión sobre las posibilidades de su aplicación.

BAUDER H.J. Chilled preservation on storage of coffee. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

The use of mechanical cooling for the storage of coffee is not new. Air-conditioning of warehouse storage of green coffee in bags is known, but because of the high initial costs for the distribution of the conditioned air, is not a common practice.

The process of chilled preservation on contrary is not bound to a closed air circuit. It is operated with a mechanical cooled air stream forced across the product stored in bulk. Forming a piston-shaped flow, the cooling capacity of the air will be completely exhausted in one pass. The process does not need continuous cooling. Profiting by the small respirating activity of chilled products the re-heating rate after chilling is very low. This enables to suffice with one or, according to the case of application, with several operating periods. This again makes it possible to place all the needed machinery in one practicable packaged unit which can be applied, due to the air cooled condenser for the refrigerant, in a very versatile and elastic way.

Hitherto chilled preservation has not been applied to coffee. Nevertheless, it can be shown that its advantages, proved for the crop and the storage of grain, shall be partially transferable to production and storage of

coffee. Particularly it should become possible to avoid the different bottle-necks in the production line without any great expense. Storage of green coffee in bins even in the climate of seaports would lose its risk, of course being stored in bulk or container.

This paper shall make known the process to the experts and shall open the discussion on its application.

BAUDER H.J. Kühlkonservierung bei der Lagerung von Kaffee. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Die Anwendung maschinell erzeugter Kälte für die Lagerung von Kaffee ist nicht neu. Die Klimatisierung von Lagerräumen für grünen Kaffee in Säcken ist bekannt, doch wegen der hohen Investitionskosten für die notwendigen Einrichtungen, insbesondere für den Kreislauf und die gleichmässige Verteilung der Luft, nicht sehr verbreitet.

Das Verfahren der Kühlkonservierung ist hingegen nicht an einen geschlossenen Luftkreislauf gebunden, sondern arbeitet mit einem maschinell erzeugten Kaltluftstrom, der in einer Kolbenströmung durch das in der Schüttung gelagerte Gut gefördert wird, wobei bereits in einmaligem Durchgang das Kühlvermögen der Luft vollständig ausgenutzt wird. Das Verfahren bedarf keiner kontinuierlichen Kühlung, sondern bedient sich der geringen Abwärmungs-Aktivität gekühlter Erntegüter, dank derer Wiederverwärmung nach der Abkühlung nur sehr langsam voran geht, so dass, je nach dem Anwendungsfall, mit einer oder auch mehreren Betriebsperioden auszukommen ist. Dadurch wird die Unterbringung aller erforderlichen Maschinen und Apparate in einem kompakten fahrbaren Gerät möglich, das durch die luftgekühlte Kondensation des Kältemittels eine sehr vielseitige und elastische Anwendung ermöglicht.

Die Kühlkonservierung wurde bisher für Kaffee noch nicht angewandt. Es lässt sich aber zeigen, dass ihre bei der Ernte und Lagerung von Getreide längst bewährten Vorzüge zum Teil auch auf die Herstellung und Lagerung von Kaffee zu übertragen sein müssen. Insbesondere die verschiedenen Engpässe in der Verarbeitungskette sollten damit ohne grossen Aufwand vermeidbar werden. Die Lagerung des grünen Kaffee im Silo würde gefahrlos auch im Klima der Seehäfen möglich werden, doch allerdings gebunden an die Schüttlagerung oder Lagerung in Containers anstelle der Sacklagerung.

Der Beitrag soll das Verfahren in der Fachwelt bekannt machen und zur Diskussion der Anwendungsmöglichkeiten anregen.

ETUDE ET CONSTRUCTION D'UN SIMULATEUR D'AMBIANCE

J. Rilling
Centre National de la Recherche Scientifique (France)
Université Industrielle de Santander (Colombie)



Présenté par Benjamin Martinez V.

En pays tropical montagneux, la diversité des altitudes induit une grande variété des conditions climatiques. La conservation du café vert et torréfié présente alors des aspects très différents dans le rayon d'action des entre-prises de moyenne et grande importance.

Ceci a motivé l'étude et la construction d'un simulateur d'ambiance où on pourrait étudier par exemple le comportement du café dans divers emballages et voir comment évoluent les temps de conservation en fonction de l'humidité et de la température.

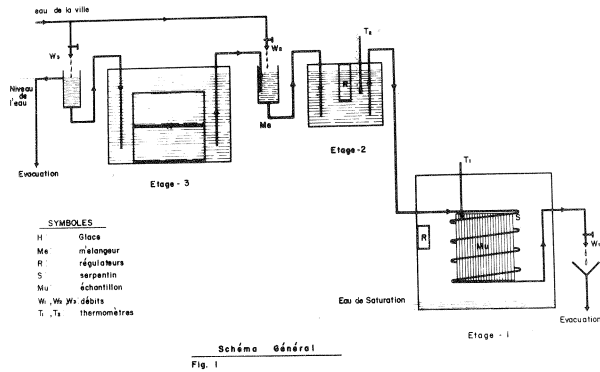
De manière plus générale ce simulateur permet toute étude en atmosphère contrôlée compatible avec ces limites techniques (volume utile, capacité d'évacuation de la chaleur notamment).

PRINCIPIES DIRECTEURS

L'étude a été faite sur la base d'un certain nombre de critères :

- Construire simplement un appareil de très bas prix de revient, d'une bonne fiabilité et ne nécessitant pas d'infrastructure spéciale dans l'entreprise.
- Disposer d'une gamme de températures et d'humidités relatives couvrant les différentes possibilités du climat tropical andin.
- Disposer d'un volume utile suffisant pour pouvoir introduire plusieurs échantillons afin de reproduire les conditions d'empilement des paquets

STRUCTURE GENERALE

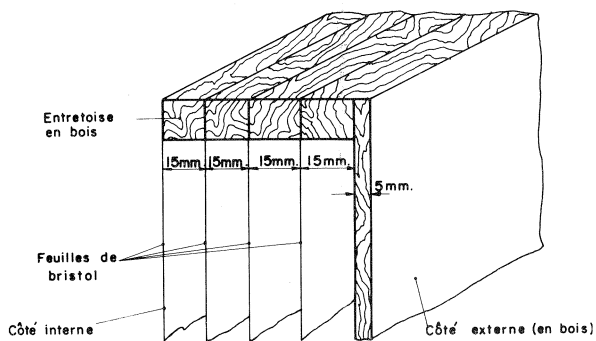


L'ensemble de l'appareil comprend trois étages :

- 1er Etage : Chambre principale
- 2ème Etage : bac de régulation d'eau de refroidissement
- 3ème Etage : bac à glace (source froide).

1er ETAGE

La chambre de travail est constituée d'une boîte en tôle d'acier de 2mm, soudée pour former un cube de 50 cm de côté couvert à la face supérieure et isolé thermiquement de l'extérieur par une paroi composite qui allie légèreté et forte résistance thermique (voir Fig. 2); un couvercle de la même structure que les côtés isolants ferme l'ensemble.



STRUCTURE DE LA PAROI ISOLANTE DU 1^{er} ÉTAGE

fig. 2

Un serpentin de cuivre de 10 m de long en $\frac{1}{4}$ " traverse cette chambre. Un peu d'eau stagnante au fond de la boîte assure la saturation à la température du ser-

pentin de refroidissement (effet de paroi froid), le serpentin est également l'organe de refroidissement de la chambre.

Un détecteur de température commandant en " tout ou rien " une résistance électrique de faible puissance (10W) assure la régulation de la température de ce premier étage.

2ème ETAGE

Le bac de régulation d'eau de refroidissement est chargé de délivrer à l'entrée du serpentin précédent de l'eau froide à température bien déterminée. Il est constitué par une petite boîte métallique, isolée thermiquement par une enveloppe en bois avec une couche d'air de 1,5 cm, contenant un régulateur de température et une résistance chauffante. L'alimentation en eau se fait par effet de siphon depuis un mélangeur qui reçoit du troisième étage, également par un siphon, de l'eau à 0°C et un débit réglable d'eau de la ville. Ce mélangeur permet d'obtenir une température d'alimentation du deuxième étage très voisine de la température de consigne du régulateur et ainsi d'améliorer le fonctionnement de l'étage.

3ème ETAGE

Le bac à glace est la source froide de l'ensemble. Une boîte en tôle d'acier isolée thermiquement, reçoit une charge de glace en pain, et une alimentation par siphon depuis un petit récipient à niveau constant qui lui fournit la quantité d'eau nécessaire pour maintenir un niveau constant dans les deuxième et troisième étages; les débits sont tels que l'eau sortant du troisième étage peut être considérée comme en équilibre avec la glace. Le débit général à travers les trois étages est réglé par une vanne à la sortie du serpentin de la chambre principale; l'eau est ensuite évacuée à l'égout.

CARACTERISTIQUES DE FONCTIONNEMENT: CALCULS DES ECHANGES THERMIQUES

Les flux thermiques de fuite à travers les parois isolantes des trois étages et des connexions ont été calculés à partir des formules d'échange classique des plaques en convection naturelle. Ils ont été trouvés égaux à :

- a) $\Phi_1 = h_1 (28 - t_1)$ avec $h_1 = 0,41 \text{ kcal/h}\cdot^{\circ}\text{C}$.
pour le premier étage.
- b) $\Phi_2 = h_2 (28 - t_2)$ avec $h_2 = 0,29 \text{ kcal/h}\cdot^{\circ}\text{C}$.
pour la deuxième étage.
- c) $\Phi_3 = 26 \text{ kcal/h}$
pour la troisième étage.

t_1 et t_2 sont les températures des premier et deuxième étages (la température ambiante moyenne est 28°C).

L'échange thermique en convection naturelle autour du serpentin peut être représenté par :

$$\bar{\Phi}_s = a (t_1 - t_2)^2 + b (t_1 - t_2)$$

avec $a = 0,03 \text{ kcal/hx}^\circ\text{C}^2$ et $b = 1,2 \text{ kcal/hx}^\circ\text{C}$.

Sachant que l'eau de la ville arrive à l'appareil à 25°C environ, l'ensemble des flux thermiques antérieurs permet d'établir les limites de stabilité du simulateur, calculer les différents débits et la consommation de glace (chaleur de fusion : 80 kcal/kg).

STABILITE DE LA REGULATION DE TEMPERATURE DU 1er ETAGE

On ne peut obtenir un fonctionnement stable que si le refroidissement par le serpentin est supérieur à l'échauffement dû aux frutes thermiques c'est à dire si

$$\bar{\Phi}_s \geq \bar{\Phi}_1$$

La limite de stabilité est donc représentée par la relation : $\bar{\Phi}_s = \bar{\Phi}_1$

$$\text{soit } a(t_1 - t_2)^2 + b(t_1 - t_2) - h_1(28 - t_1) = 0$$

Cette limite est représentée sur tous les graphiques.

S'il se présente une source interne de chaleur (réaction thermique dans l'échantillon) la conditions de stabilité s'écrit :

$$\bar{\Phi}_s \geq \bar{\Phi}_1 + \text{source}$$

Il est clair dans ce cas seules des données précises concernant l'échantillon et ses propriétés permettent l'étude de la limite.

La puissance électrique moyenne nécessaire pour entretenir la régulation thermique du premier étage se calcule par :

$$P_1 = (\bar{\Phi}_s - \bar{\Phi}_1) \times \frac{4,18}{3600} \quad (P_1 \text{ en kw})$$

CONSOMMATION EN EAU ET GLACE - DISTRIBUTION DES DEBITS

Ces renseignements s'obtiennent en fonction de t_1 et t_2 en écrivant les bilans thermiques des trois étages et le bilan de masse en eau totale.

BILAN DU 1er ETAGE - DEBIT TOTAL NECESSAIRE

Ce bilan a été effectué sur la base d'un échauffement de l'eau du serpentin de t_2 à $t_2 + \frac{t_1 - t_2}{n}$ n'étant un paramètre dont la choix est discuté plus loin.

Cet échauffement intervient normalement dans le calcul du flux et la formule donnée antérieurement pour $\bar{\Phi}_s$ a été établie sur la base de $n = 2$; le flux $\bar{\Phi}_s$ pour $n > 2$ est donc plus grand que le flux calculé par cette formule. Néanmoins la variation est suffisamment

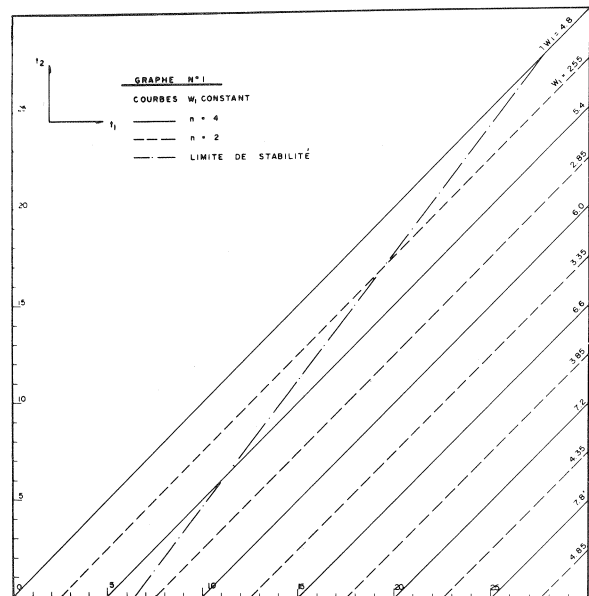
faible pour pouvoir être négligée dans les calculs postérieurs.

Appelant W_1 le débit d'eau dans le serpentin le bilan d'échange autour de celui-ci en état stationnaire s'écrit :

$$W_1 \frac{t_2 - t_1}{n} + \bar{\Phi}_s = 0$$

$$\text{ou } W_1 = na (t_1 - t_2) + nb$$

équation que nous représentons en diagramme t_2 fonction de t_1 avec lignes de W_1 constant pour $n = 2$ et $n = 4$



BILAN DU 2ème ETAGE

Nous supposons à ce niveau que le mélangeur fournit au 2ème étage à la température t_2 et que, par conséquent, le régulateur ne fournit aucune énergie au deuxième étage.

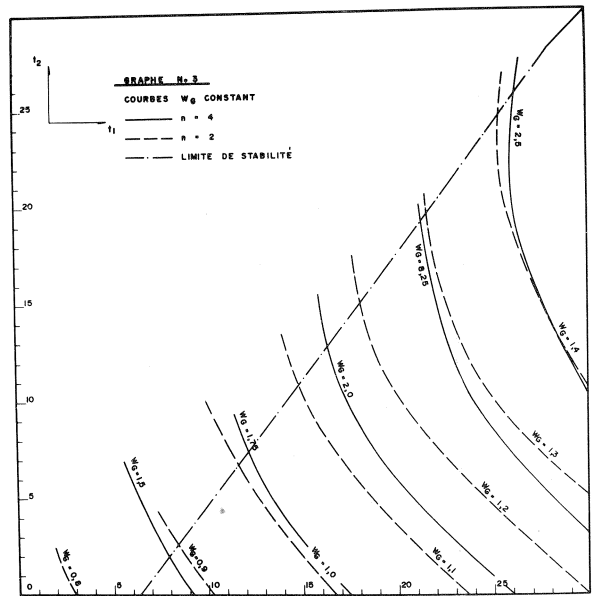
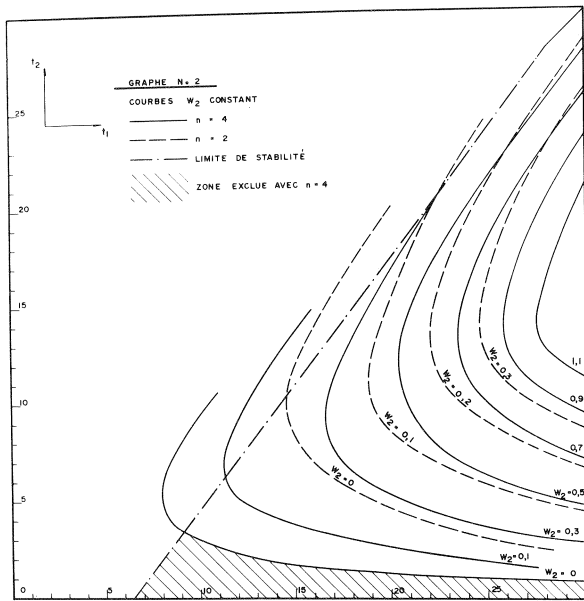
L'eau venant du 3ème étage, arrive à 0°C au mélangeur avec un débit W_3 , celle de la ville à une température de 25°C et un débit W_2 . Le bilan du deuxième étage s'écrit donc :

$$25 W_2 + 0 \times W_3 + \bar{\Phi}_2 = W_1 t_2$$

Soit en remplaçant W_1 par la valeur obtenue au paragraphe précédent :

$$25 W_2 + 0,29 (28 - t_2) = [na (t_1 - t_2) + nb] t_2$$

équation que nous avons également représentée en diagramme (t_1, t_2) avec les lignes W_2 constant pour $n = 2$ et $n = 4$ (Graphe Nr. 2).



Il apparaît une nouvelle limite de fonctionnement de l'appareil car W_2 ne peut être négatif et la partie du diagramme comprise entre l'axe de t_1 , la limite de stabilité du 1er étage et la courbe $W_2 = 0$ est à exclure du domaine de fonctionnement (cette partie à été hachurée sur le diagramme Nr. 2 pour le cas $n = 4$).

BILAN DU 3ème ETAGE

Un débit W_3 d'eau de la ville à 25°C est nécessaire pour obtenir et réguler la fusion de la quantité de glace nécessaire; le bilan s'établit :

$$25 W_3 + (-80) W_g + \Phi_3 = (W_3 + W_g) \times 0$$

Où W_g est le débit de fusion de la glace dont la chaleur latente est 80 kcal/kg on obtient

$$25 W_3 - 80 W_g + \Phi_3 = 0$$

BILAN DE MASSE DE L'EAU TOTALE

La conservation des niveaux donc de la masse d'eau stationnaire dans l'appareil s'écrit :

$$W_1 = W_2 + W_3 + W_g$$

La résolution simultanée de cette équation et de l'équation de bilan de 3ème étage donne W_3 et W_g . Seul W_g nous intéresse car W_3 se règle seul par le siphon d'alimentation on obtient :

$$W_g = \frac{1}{105} \left[\Phi_2 + \Phi_3 + (25 - t_2) [n a (t_1 - t_2) + n b] \right]$$

La graphie Nr. 3 représente cette équation en diagramme (t_1, t_2)

DYNAMIQUE DU CIRCUIT D'EAU

Les diamètres des tubes siphon entre les étages ont été pris suffisamment grands (1/2") pour qu'aucune limitation de débit puisse venir de cette partie.

La perte de charge dans le serpentin calculée avec un débit W_1 de 8 kg/h vaut sensiblement 8 cm d'eau. Il suffit donc de placer le niveau d'eau des étages 2 et 3 à au moins 20 cm au dessus de l'entrée du serpentin afin de disposer d'une marge de sécurité.

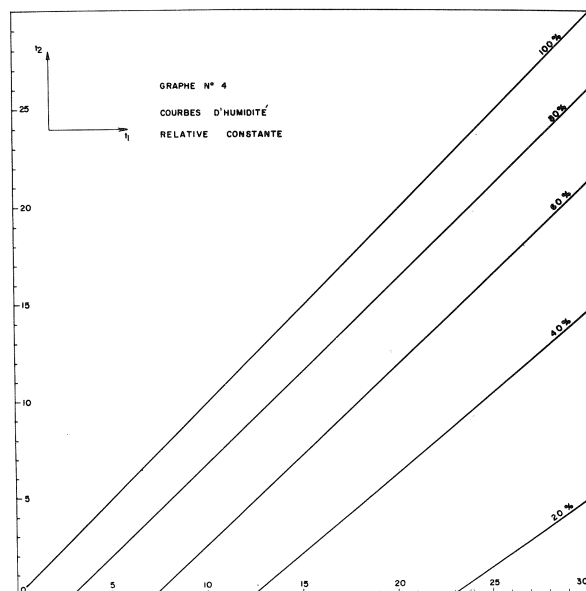
La mise en équilibre du circuit d'eau se fait par réglage de W_1 au moyen de la vanne de sortie du serpentin la vanne d'alimentation du mélangeur étant fermée ($W_2 = 0$)

La valeur de W_1 peut être estimée par la graphie Nr.1 en fonction des conditions t_1 et t_2 . Ensuite le débit W_2 est ajusté par couverture de la vanne du mélangeur jusqu'à obtenir dans ce mélangeur une température inférieure de 2 à 3°C à la température requise. Le troisième étage s'équilibre seul en fonction des deux réglages précédents. Le graphie 3 permet la prévision de la consommation en glace et l'organisation du ravitaillement du 3ème étage.

DISCUSSION

Les graphes 2 et 3 montrent que suivant la valeur choisie (échauffement admis dans le serpentin) le domaine d'étude accessible varie passablement mais que vouloir étendre beaucoup le domaine d'étude, c'est à dire réduire la partie hachurée du graphie Nr. 2, conduit à augmenter considérablement la consommation en glace. C'est à l'opérateur de choisir les conditions de travail; par exemple pour travailler à $t_1 = 20^\circ\text{C}$ et $t_2 = 50^\circ\text{C}$ soit environ à 27% d'humidité il est suffisant de prendre

$n = 2$, W_2 est alors presque nul et W_g vaut environ 1,1 kg/h soit 26 kg/jours alors qu'avec $n = 4$ il faudrait $W_g = 2,0$ kg/h soit 48 kg/jours.



Toutefois il ne faut pas non plus prendre $n < 2$ sous peine de perturber l'effet de paroi froide ce qui exigeait alors, l'installation d'un hygromètre dans le premier étage, appareil dont on peut se dispenser si on peut considérer que l'atmosphère est saturée à la pression de saturation de t_2 .

CONCLUSION

Nous venons de montrer comment il est possible de construire à peu de frais un appareil ne nécessitant pas d'infrastructure particulière, donc à la portée de toutes les entreprises, et permettant un nombre considérable d'études d'intérêt pratique évident et même, pour les entreprises désirant participer à l'effort de recherche international, un appareil ouvrant la porte au domaine d'étude de la variation avec le temps des propriétés des produits alimentaires dans différentes conditions.

Il est certain que ce montage peut être adapté en fonction des disponibilités de l'entreprise comme par exemple, par le remplacement de la source froide à glace par un système de réfrigération à compresseur; on peut également le perfectionner et améliorer ses performances en adjoignant des éléments d'agitation dans les étages 1 et 2 mais l'expérience a montré que dans des travaux de très longue durée, ces éléments relativement coûteux sont sources de problèmes, et c'est pour cette raison surtout qu'ils ont été éliminés dans la réalisation présentée.

Etude réalisée sur demande de "La Constancia" à Bucaramanga - Colombie par J. Rilling Ingénieur ENSIC. Attaché de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique. Professeur à l'Université Industrielle de Santander.

RILLING J. Etude et construction d'un simulateur d'ambiance. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Afin de reproduire en laboratoire les différentes variétés de climat tropical dans la zone andine de Colombie il a été construit un simulateur de bas prix de revient nécessitant une infrastructure simple à la portée de toutes les entreprises traitant le café vert et/ou torréfié. Il est donnée une description de l'appareil avec schémas explicatifs (2 schémas). Une étude dynamique du fonctionnement (4 Graphiques). Des améliorations plus coûteuses sont proposées, leurs inconvénients sont discutés.

RILLING J., Estudio y construcción de un simulador de ambiente. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Con el fin de reproducir en el laboratorio las diferentes variedades de clima tropical de la zona andina colombiana, se ha construido un simulador de bajo costo que necesite una infraestructura sencilla, al alcance de todas las empresas que traten el café verde o tostado. Se hace una descripción del aparato con esquemas explicativos (dos esquemas). Se hace un estudio dinámico del funcionamiento y de sus ajustes. Se precisan los límites de utilización (cuatro gráficas). Se proponen las mejoras más costosas y se discuten sus inconvenientes.

RILLING J., Study and construction of an ambient simulator. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

With the object of reproducing different weather conditions found in the Colombian Andes in the laboratory, a low cost simulator that needs a simple infrastructure, easily reached by all enterprises that process green and/or roasted coffee, has been built. A description of the device is given with two explanatory diagrams. A dynamic study of its functioning and set up has been made. The limits of utilization are established (four graphs). The most costly improvements are proposed - their inconveniences have been considered.

RILLING J., Untersuchung und Konstruktion eines Umweltsimulators. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Zum Zwecke der Erzeugung im Laboratorium verschiedener Klimaarten, die in den kolumbianischen Anden herrschen, wurde ein billiger Simulator konstruiert, der einfache Infrastrukturen benötigt und von allen Firmen, die grünen oder gerösteten Kaffee behandeln, benutzt werden kann. Eine Beschreibung des Apparates mit zwei erklärenden Zeichnungen ist beigefügt. Eine intensive Un

tersuchung über das Funktionieren und über die Zusammensetzung der Teile ist gemacht worden. Die Begrenzung über den Gebrauch wird in vier graphischen Zeich-

nungen beigefügt. Die kostspieligsten Verbesserungen werden vorgeschlagen und die Unannehmlichkeiten werden gründlich untersucht.

PURIFICACION DE AGUAS RESIDUALES DEL BENEFICIADO DEL CAFE MEDIANTE TRATAMIENTO QUIMICO

R. A. Orozco

Compañía de Productos Químicos Lumen Limitada
San José - Costa Rica

INTRODUCCION

Durante ocho meses al año, los ríos de Costa Rica permanecen contaminados con aguas residuales del beneficiado húmedo del café; provoca estos serios trastornos a los centros de población localizados en los márgenes de estos ríos. Así mismo, esta contaminación destruye la flora y la fauna subacuática, por lo que era imprescindible, diseñar un proceso adecuado para purificar estas aguas.

Todos los procesos que existían eran de tipo biológico, con la desventaja de que son ineficientes para el tratamiento de las aguas residuales del beneficiado húmedo de café, ya que el contenido de nitrógeno del mucílago es muy bajo, y además, es consumido casi en su totalidad por las diastasas (pectasa y pectinas) responsables de la hidrólisis de las materias pécticas del mucílago, durante la acción bioquímica o sea la fermentación que se efectúa en el beneficiado húmedo del café.

ANTECEDENTES DEL PROCESO

El doctor Ludwig Rose, químico oficial en Costa Rica durante el año de 1930, ejecutó investigaciones sobre los componentes del mucílago de café, los organismos y efectos que relacionan la fermentación del mismo en el beneficio.

El doctor Ludwig Rose experimentó la precipitación de pectinas que forman parte del mucílago utilizando los siguientes reactivos: lechada de cal, carbonato de calcio y óxido de bario; donde efectivamente las pectinas fueron precipitadas formando un coagulum homogéneo y gelatinoso. El experimento del Doctor Rose sobre precipitación de pectinas me presentó la oportunidad para utilizar el mismo procedimiento en la purificación de las aguas residuales del beneficiado de café.

PROCESO PROPUESTO

El proceso propuesto, utiliza cal viva para coagular las pectinas del mucílago y formar sales y alcoholatos de calcio solubles en agua, con los ácidos y alcoholes que son producto de la degradación del mucílago solubilizado por efecto de la fermentación. Seguidamente una sedimentación del pectinato de calcio, y finalmente una filtración rápida, asegura que el agua no arrastrará sólidos del mucílago y que llevará solamente los productos de la degradación del mucílago en forma de sales solubles de calcio que no ofrecen peligro futuro de putrefacciones.

DETERMINACION DE LA CANTIDAD DE OXIDO DE CALCIO

La determinación de la cantidad de óxido de calcio necesaria para precipitar el mucílago de las aguas residuales del beneficiado húmedo del café, se obtuvo mediante un cálculo estequiométrico tomando en cuenta cuatro suposiciones:

1. Que para beneficiar una fanega de café, era necesario un mínimo de 850 litros de agua.
2. Que la fanega promedio de café en cereza, tiene un peso de 555 libras.
3. Que un 16% en peso del café en cereza, está formado por el mucílago y las mieles.
4. Que la totalidad de las mieles y mucílago está constituido de pectinas.

El valor estequiométrico obtenido, fué de 0,68% de óxido de calcio, en relación peso por volumen de agua. Pero debido a que las aguas fermentadas tienen un pH 4,5 y que los productos de la degradación del mucílago, tales como son los ácidos: butírico, láctico, acético, así como también el dióxido de carbono, alcoholes, azúcares y sabiendo además que el agua disuelve a temperatura ambiente de 25°C, 1,2 gramos de óxido de calcio por litro, me decidí entonces a utilizar 1% de óxido de calcio para la precipitación.

Hidrólisis de la pectina y combinaciones del óxido de calcio, con productos de la degradación

$C_6H_8O_6$	-	nH_2O	—	$n C_6H_{10}O_7$	
Acido Poligalacturónico (Pectina)		agua		Acido D-Galacturónico	
$2 C_6H_{10}O_7$	-	CaO	—	$Ca C_6H_9O_7$	$2 - H_2O$
Acido D-Galacturónico		Oxido de Calcio		D-Galacturonato de Calcio (sólido insoluble en agua)	Agua
$2 C_4H_8O_2$	-	CaO	—	$Ca C_4H_7O_2$	$2 - H_2O$
Acido Butírico		Oxido de Calcio		Butirato de Calcio (Soluble en agua)	Agua
$2 C_3H_6O_3$	-	CaO	—	$Ca C_3H_5O_3$	$- H_2O$
Acido Láctico		Oxido de Calcio		Lactato de Calcio (soluble en agua 1;20 partes)	Agua
$2 C_2H_4O_2$	-	CaO	—	$Ca C_2H_3O_2$	$2 - H_2O$
Acido Acético		Oxido de Calcio		Acetato de Calcio (soluble en agua 1;3 partes)	Agua
CO_2		CaO	—	$CaCO_3$	
Anhidrido Carbónico		Oxido de Calcio		Carbonato de Calcio (insoluble en agua)	

Tabla Nr. 1

COMPROBACION EXPERIMENTAL

Era necesario comprobar experimentalmente. Tome tres muestras de agua residual del beneficiado húmedo del café, y titulé cada una para obtener el DQO inicial.

Cada una de las muestras se trató con 0,25% de óxido de calcio, en relación peso por volumen de agua, y agitando fuertemente para coagular todo el mucílago en suspensión, se decantó luego, y alícuotas de estas muestras las volví a titular.

Traté dichas muestras nuevamente con 0,25% de óxido de calcio, se volvieron a decantar y nuevamente a titular. Así sucesivamente por seis veces. Pero observé, que la titulación de DQO en la quinta y sexta operación, permanecieron con valores iguales; esto permitió establecer la máxima cantidad de óxido de calcio que debe ser usado en dicho tratamiento.

Tomé parte de la muestra de aguas residuales a la cual se le había titulado el DQO inicial y le agregué directamente un 1% de óxido de calcio en peso por volumen agité y decanté la muestra, volviendo a titular el DQO entonces comprobé que es necesario agregar el oxido de

calcio por etapas sucesivas durante todo el proceso, pues el valor de DQO encontrado es esta segunda titulación correspondía al valor de DQO encontrado en la tercera titulación, cuando parte de la misma muestra de agua residual fué tratada con 0,25% de óxido de calcio en peso por volumen, en cada una de las etapas.

La excesiva acidez de las muestras pH 4,5 impide al principio la precipitación del mucílago solubilizado, pero cuando la muestra alcanza pH 12 se obtiene el optimum de precipitación.

De las quince muestras que fueron analizadas, encontré que el valor mínimo de DQO remanente como sales orgánicas de calcio solubles en agua, era de 12,72% y que el máximo era de 21,66%.

TABLA N° 2
4.4 CUADRO DE ANALISIS DE DQO EN MUESTRAS DE AGUAS RESIDUALES DEL BENEFICIADO DE CAFÉ.

Muestra N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Mediación	Med.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Med.	Temp.	Med.	Temp.	Med.	Temp.	Med.	Temp.	Med.	Temp.
Tipo de café	HB	LGA	MHB	MHB	GHO	HB	MGA	HB	HB	GHS	HSA	HSA	GHB	GHB	GSD
Fecha de beneficiado	16/10	20/10	16/11	16/11	2/11	19/11	19/11	2/12	2/12	15/12	5/1	5/1	13/1	16/1	16/1
Fecha de análisis	19/10	23/10	19/11	19/11	23/11	23/11	2/12	2/12	22/12	22/12	5/1	5/1	13/1	16/1	16/1
Partículas en suspensión P.P.M.	2.024	2.090	1.940	1.476	3.269	1.788	3.450	2.924	3.996	4.736	2.950	2.950	4.650	2.891	3.440
Titulación	Determinación de DQO en mg/l														
N° 1	2.112	6.560	4.720	5.908	6.200	4.336	6.952	5.912	5.018	8.352	6.554	6.480	5.392	5.792	7.476
N° 2	1.480	5.304	3.820												
N° 3	1.200	4.048	2.960												
N° 4	780	2.560	1.920												
N° 5	424	1.152	1.000	1.280	848	924	904	792	908	1.472	1.200	1.200	1.856	944	968
N° 6	424	1.152	1.000												
pH de la muestra = 4.1															
Temp. = temprana Med. = mediana Tard. = tardía															

CUADRO DE PORCENTAJE REMANENTE DE DQO SOLUBLE EN MG/L DE LAS AGUAS RESIDUALES, DESPUES DEL TRATAMIENTO CON CAL VIVA

MUESTRA No.	PORCENTAJE REMANENTE DE DQO SOLUBLE EN MG/L
1	21.02
2	17.56
3	21.19
4	21.66
5	13.68
6	18.16
7	13.00
8	12.72
9	17.91
10	17.62
11	18.45
12	18.52
13	19.33
14	16.30
15	12.78

Tabla Nr. 3

EQUIPO DE LA PLANTA PURIFICADORA

La planta purificadora consta de un depósito receptor para aguas residuales; una bomba para subir las aguas residuales a la planta purificadora, en caso de que no exista la posibilidad de hacerlo por gravedad; un dosificador seco de cal viva; canales distribuidores de lechada de cal; dos tanques coaguladores con sus respectivos compartimentos mezcladores; dos tanques sedimentadores también con compartimentos mezcladores; un filtro rápido tipo abierto; un depósito de agua y una bomba para lavado del filtro.

PROCESO DE PURIFICACION

Las aguas residuales al salir del beneficio de café, son colectadas en un depósito donde fluyen por gravedad, si es posible, o bien, por medio de una bomba que surte una sexta parte del agua a los canales distribuidores de lechada de cal, y el resto a los compartimentos mezcladores, tanto de los tanques coaguladores como a los tanques sedimentadores. El agua pasa por gravedad, de los tanques sedimentadores al filtro rápido.

PRIMERA PLANTA PURIFICADORA EN OPERACION

En Costa Rica se encuentra ya operando en el beneficio Romo, la primera planta purificadora de aguas residuales del beneficiado húmedo de café mediante tratamiento químico, con una capacidad de 40 litros por segundo. Los valores obtenidos en esta planta, pueden dar una idea de la efectividad del proceso. Los valores son los siguientes :

Agua cruda del río Virilla 1.600 mg/1 de DQO, agua cruda del río Virilla con mucílago después de haber pasado por las aquapulpas 3.995 mg/1 de DQO, y agua a la salida de la planta de tratamiento 420 mg/1 de DQO.

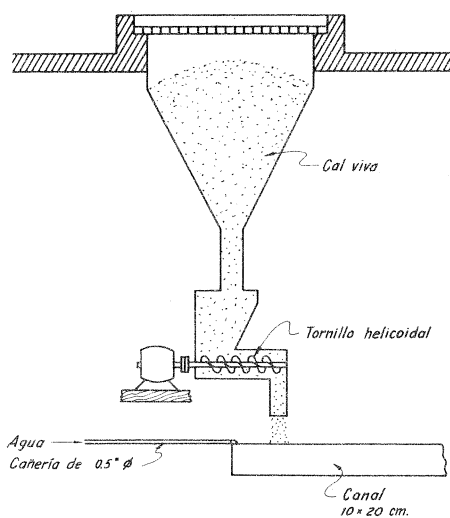


Fig. No. 1 Dosificador seco de cal viva

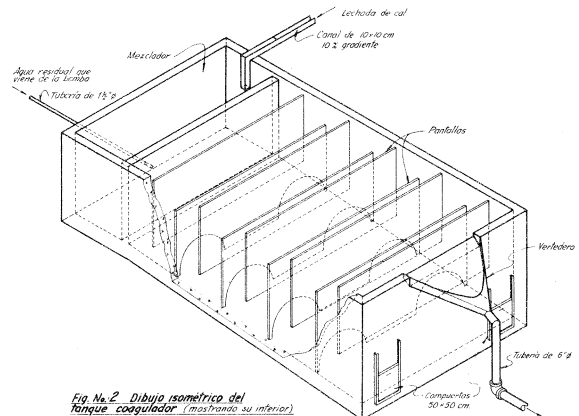


Fig. No. 2 Dibujo isométrico del tanque coagulador (mostrando su inferior)

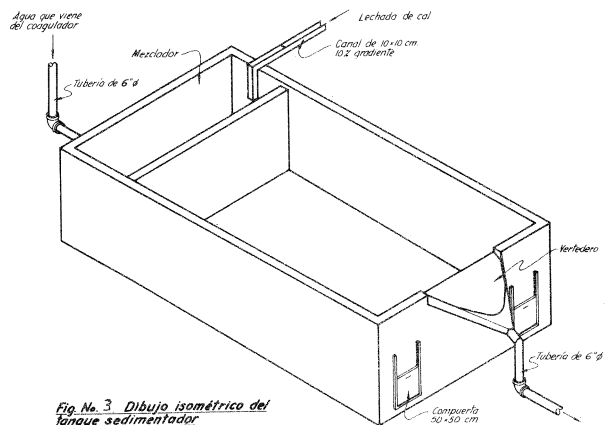


Fig. No. 3 Dibujo isométrico del tanque sedimentador

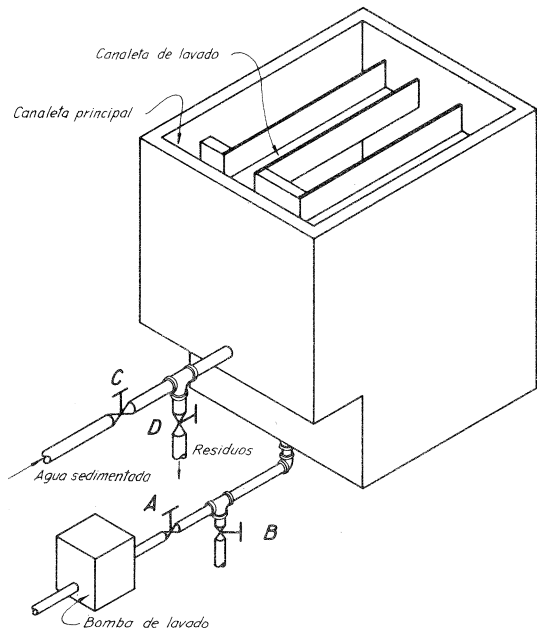


Fig. No. 4 Dibujo isométrico del filtro rápido tipo abierto

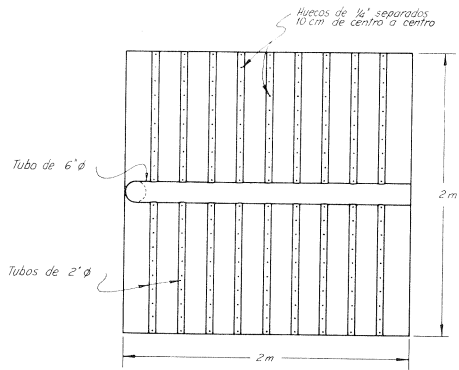


Fig. No. 5 Vista superior del sistema de tubos de desagüe en el fondo del filtro

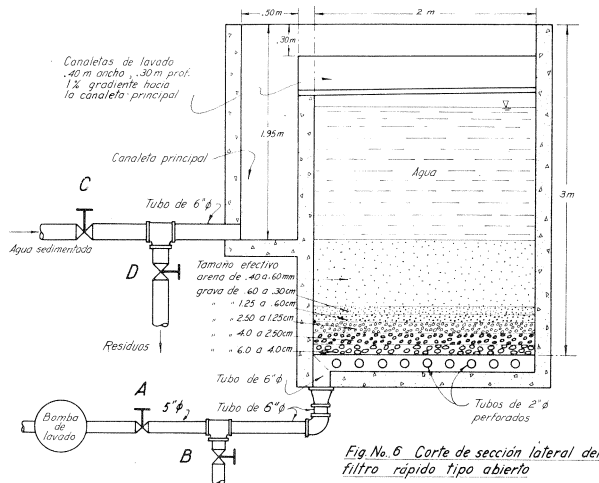


Fig. No. 6 Corte de sección lateral del filtro rápido tipo abierto

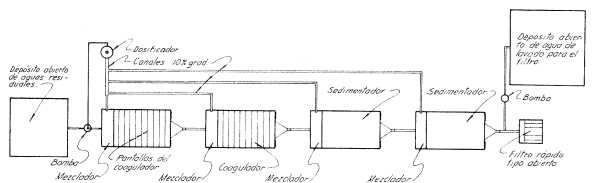


Fig. No. 7 Vista superior de la distribución de equipo

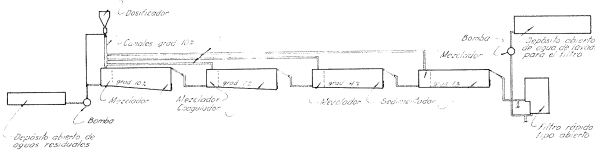


Fig. No. 8 Vista lateral de la distribución de equipo

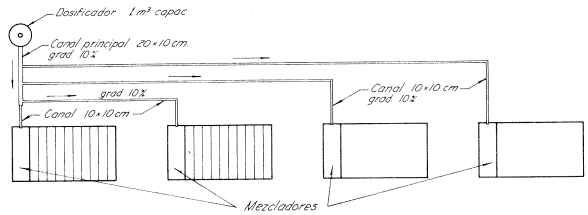


Fig. No. 9 Distribución de canales abiertos para la dosificación de la lechada de cal en los mezcladores

PECTINAS COMO SUBPRODUCTO DEL CAFE

El proceso de purificación puede ser el precursor de la industria de la pectina como subproducto del café.

En los beneficios donde se utilizan aquapulpas o máquinas similares, que despulpan y eliminan mucílago mecánicamente, la pulpa puede ser separada utilizando una combinación de tamices y tornillos helicoidales, para que pase el agua con el mucílago a la planta purificadora.

El lodo que deja la planta purificadora, puede ser secado al sol, o bien, en secadores de aire caliente, para ser transportado luego a la planta procesadora de pectinas.

El pectato de calcio obtenido en la planta purificadora, es muy estable y no se descompone en el medio ambiente.

Las pectinas tienen actualmente un precio internacional de \$3.00 el kilo, pues son extraídas casi en su totalidad de los citrus.

Se conocen bien todos los usos de la pectina en la industria, tales como vehículos y llenadores formadores de gel en alimentos, suspensiones coloidales en la industria farmacéutica, adhesivos, etc.

PROCESO PARA INDUSTRIALIZAR EL PECTATO DE CALCIO

Un ligero bosquejo del proceso para obtener industrialmente ácidos pécticos, a partir del pectato de calcio obtenido como subproducto en el beneficiado húmedo del café, es el siguiente:

Tratar el pectato de calcio obtenido en la planta purificadora, con ácido sulfúrico, para liberar los ácidos pécticos y precipitar el sulfato de calcio. Separar luego los ácidos pécticos que flotan en la masa fluida; lavar mediante filtración y volver a precipitarlos con cal viva. Esta operación debe repetirse de tres a cuatro veces, hasta la eliminación total de las mieles. Comprobada la eliminación de las mieles, se trata nuevamente con ácido sulfúrico, se lava mediante filtración hasta la eliminación total del ácido sulfúrico, y finalmente se deshidratan los ácidos pécticos con una corriente de aire caliente.

MUESTRAS DE CAFE PROCESADAS EN EL LABORATORIO PARA OBTENER ACIDO D-GALACTURONICO

MUESTRA No.	TIPO DE CAFE	MADURACION	PROCEDENCIA DE LA MUESTRA	KG. DE ACIDO D-GALACTURONICO POR FANEGA PROMEDIO (25Kg.) DE CEREZAS
1	HB	Mediana	San Joaquín de Heredia	5,15
2	LGA	Temprana	Cedral de San Carlos	5,10
3	MHB	Temprana	Rosario de Pacuare, Pérez Zeledón	5,00
4	MHB	Temprana	Palmares, Pérez Zeledón	5,00
5	GHB	Tardía	Volio, San Ramón	7,75
6	HB	Mediana	Santa Ana	5,10
7	MGA	Temprana	Río Claro, Turrialba	8,75
8	HB	Mediana	San Rafael de Poás	7,45
9	HB	Mediana	Santa Rosa de Grecia	7,65
10	GHB	Tardía	Bajo Corrales, Naranjo	12,10
11	HGA	Mediana	Orosi	7,50
12	HGA	Mediana	Palomo, Orosi	7,45
13	SHB	Tardía	Tarrazú	12,00
14	GHB	Tardía	Volio, San Ramón	7,75
15	GHB	Tardía	San Roque y San Juan de Naranjo	9,25

TABLA No. 4

OROZCO R.A. Purification des eaux résiduelles du bène de café par traitement chimique. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

La partie fondamentale de ce travail est basée sur les résultats expérimentaux obtenus de quinze échantillons d'eau résiduelles provenant de l'Usine Expérimentale de l'Office du Café, située à la Raya, Desamparados. Les échantillons furent analysés au Laboratoire Chimique de l'Office du Café où l'on déterminant pour chacun des solides en suspens, la DCO (Demande Chimique d'Oxygène) initiale de l'échantillon obtenue avant le traitement avec la chaux vive et la DCO finale obtenue après le traitement.

On a aussi déterminé la rapidité de sédimentation des particules coagulées. De plus, les données expérimentales obtenues dans le laboratoire ont servi de base pour établir le plan du procédé et du bâtiment de purification d'une usine de capacité moyenne, soit de vingt-cinq mille "fanegas" durant la récolte annuelle. Le procédé choisi consiste à faire coaguler les solides en suspens dans l'eau au moyen de la chaux vive; ensuite sédimenter en répétant cette opération deux fois et finalement procéder à une filtration rapide qui permet à l'eau de passer avec un taux de DCO correspondant aux sels organiques de calcium solubles dans l'eau, de

river des produits de solubilisation et de dégradation du mucilage de café, produit durant la fermentation qui correspond au conditionnement.

Au cours de ce procédé, la DCO initiale des eaux résiduelles peut diminuer si la plus grande partie du mucilage est séparée de la fève par des moyens mécaniques, et en traitant ensuite le mucilage frais avec de la chaux vive. De la sorte on obtient la matière première pour la production de pectines.

La séparation du mucilage de la fève par des moyens mécaniques diminue l'investissement de capital et le coût d'opération de l'usine. Le taux de DCO des eaux résiduelles traitées peut diminuer en diluant ces eaux avec celles des rivières où elles se déversent.

OROZCO R.A. Purificación de aguas residuales del bène de café mediante tratamiento químico. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá 4-9 juin 1973.

La parte fundamental de este trabajo está sustentada en los resultados experimentales que se ejecutaron en quin ce muestras de aguas residuales obtenidas en el Beneficio Experimental de la Oficina del Café situado en La Raya, Desamparados. Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio Químico de la Oficina del Café, donde

se le determinó a cada una, los sólidos en suspensión, el DQO (Demanda Química de Oxígeno) inicial de la muestra antes del tratamiento con cal viva, y el DQO final después de haber sido efectuado el tratamiento.

Se determinó también la velocidad de sedimentación de las partículas coaguladas. Asimismo los datos experimentales obtenidos en el Laboratorio sirvieron para diseñar el proceso y la planta de purificación necesaria para un beneficio con capacidad media o sean veinticinco mil fanegas durante la cosecha anual. El proceso diseñado se basa en coagular los sólidos suspendidos en el agua, con cal viva; luego sedimentar y repetir esta operación dos veces y al final una filtración rápida que deja pasar el agua conteniendo un DQO que corresponde a las sales orgánicas de calcio solubles en agua, derivadas de los productos de solubilización y de gradación del mucílago de café, producido durante la fermentación correspondiente al beneficiado.

En este proceso del DQO inicial de las aguas residuales puede disminuirse, si la mayor parte del mucílago es separado del grano por medios mecánicos, tratando luego el mucílago fresco con cal viva, obteniendo de este modo, materia prima para la producción de pectinas.

La separación del mucílago por medios mecánicos, hace que la inversión de capital y el costo de operación de la planta, sean menores.

El DQO de las aguas residuales tratadas, puede disminuirse, diluyéndolas con el agua de los ríos donde éstas descargan.

OROZCO R.A. Chemical purification of the residual waters of wet coffee processing. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

This study is based on the results of experiments carried out with fifteen samples of residual waters from the experimental coffee processing plant operated by the Oficina del Café in La Raya, Desamparados. The samples were analyzed at the Chemical laboratory of the Oficina del Café. In each case, the suspended solids, the original COD (Chemical Oxygen Demand) of the sample before treatment with burnt lime, and the final COD after treatment were determined.

The sedimentation speed of the coagulated particles was also determined. The experimental data obtained in the laboratory were used to design the process and the purification facility required for a processing plant of average capacity, i.e., for an annual crop of twenty-five thousand fanegas. The process consists of coagulating the suspended solids with burnt lime and the settling them. This operation is repeated twice and following by a final rapid filtration. The COD of the filtered water is the COD of the watersoluble organic calcium salts resulting from the solubilization and degradation of the coffee mucilage produced during the fermentation stage

of the wet coffee processing.

In this process the original COD of the residual waters can be decreased by separating most of the mucilage from the coffee cherry mechanical means and then treating the fresh mucilage with burnt lime. This produces raw material for the manufacture of pectins.

Mechanical separation of the mucilage reduces capital requirements and operation costs.

The COD of the treated residual waters can be decreased by diluting them with the water from the rivers where they are discharged.

OROZCO R.A. Chemische Reinigung der Rohkaffeebearbeitungsabwässer. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Der Hauptteil dieser Arbeit baut sich auf die Versuchsergebnisse auf, die man aus 15 Abwässern der Versuchsaufbereitungsanlage für Kaffee der "Oficina del Café" (Kaffee Amt) entnahm, gelegen in La Raya, Desamparados. Die Proben wurden im chemischen Labor der Oficina del Café analysiert; man untersuchte jede einzelne nach dem Inhalt schwimmender fester Substanzen, nach der chemischen Sauerstoffnachfrage vor der Behandlung mit ungelöschtem Kalk, und nach der chemischen Sauerstoffnachfrage nach dem Verfahren.

Man stellte auch die Zeit fest, die die geronnenen Teilchen zur Bodensatzbildung brauchten. Die Versuchsergebnisse des Labors dienten ebenfalls für die Aufzeichnung des Vorgangs und der Reinigungseinrichtung für eine mittelgrosse Aufbereitungsanlage mit einer Jahresernte von 25.000 fanegas. Der angegebene Vorgang besteht darin, die im Wasser schwimmenden festen Körper mit ungelöschtem Kalk zum Gerinnen zu bringen, sie am Boden setzen zu lassen und diese Arbeit zweimal zu wiederholen. Zuletzt wird eine schnelle Filtrierung vorgenommen, die das Wasser mit einer chemischen Sauerstoffnachfrage durchlässt, die der organischen Kalksalze entspricht, welche in Wasser löslich sind auch Nebenprodukte der Auflösung und der Degradierung des Kaffeeschleims sind. Dieser Schleim entsteht in der Aufbereitung während der Fermentation.

Bie diesem Vorgang könnte die erste chemische Sauerstoffnachfrage der Abwässer verringert werden, wenn man den grössten Teil des Schleims mechanisch von der Bohne trennen würde. Der frische Schleim mit ungelöschtem Kalk behandelt würde ein Rohstoff für die Herstellung von Pektinen ergeben.

Die mechanische Trennung des Schleims bedeutet niedrige Kapitalanlagen und niedrigere Arbeitskosten des Werkes.

Die chemische Sauerstoffnachfrage der behandelten Abwässer kann weiter zurückgehen, wenn diese Abwässer

mit dem Flusswasser verdünnt werden, in das sie hinein fließen.

DISCUSION

S. FERREIRA : Podría ilustrarnos sobre las características químicas de las pectinas y su forma de subdivisión o pulverización después del secado ?

R.A. OROZCO : Yo no he trabajado en la clasificación de las pectinas, sin embargo, el Dr. Ehrlich, clasificó las pectinas como ácidos "pectin soling complex" o mejor dicho "complejo de ácidos pécticos. Después de que se precipitan y pasa a la filtración el agua sale completamente limpia o mejor dicho solamente con sales solubles de calcio de ácidos orgánicos, pero no sale la pectina. La pectina queda formando un pectinato de cal

cio, que queda precipitado en los lados de los tanques de precipitación y de coagulación.

S. FERREIRA : Dr. Orozco, quizás no me hice entender bien. Lo que quisiera saber es, si las pectinas son de alto porcentaje de metoxilo o debajo el contenido de cenizas es muy alto o cuál es el poder de helificación ?

R.A. OROZCO : El contenido de metoxilo, entiendo que es muy alto, según la clasificación que le hizo el Dr. Ehrlich en el año de 1930, de acuerdo al informe del Dr. Rose. Yo personalmente no lo he hecho. Yo me basé exclusivamente en hacer un tratamiento de las aguas residuales, porque eso constituye un problema para mi país y había que resolverlo. Pero en la cuestión de pectinas nada más hice un trabajo muy corto. No me he profundizado en el.

EFFECTS OF COFFEE ON CARDIOVASCULAR DISEASE AND RELATED RISK FACTORS FROM THE MEDICAL STANDPOINT

S. Heyden

Department of Community Health Sciences
Duke University Medical Center, Durham
N.C. 27710, U.S.A.

Sanitätsdepartement des Kantons St. Gallen
9001 St. Gallen, Switzerland

INTRODUCTION

In the past few years more and more patients have appeared in physician's offices inquiring on ill effects of coffee. Reports have been published in the lay press which implicated coffee drinking with the development of several diseases. These reports were partially based on some articles in the medical literature, suggesting an association between coffee drinking and hypertension, gout, diabetes mellitus, stroke and - particularly - myocardial infarction. It seems necessary to comment these allegations from the present scientific standpoint, derived mainly from epidemiological and pharmacological research. Hyperlipemia, cigarette smoking, hypertension diabetes mellitus and gout are well known risks factors in cardio- and, to some extent, also in cerebrovascular diseases. These vascular diseases and their risk factors will be discussed in their specific relation to coffee consumption.

MYOCARDIAL INFARCTION

The subject of coffee consumption and myocardial infarction (M.I.) has received much attention since the publication of the Boston Collaborative Drug Surveillance Program's two recent report (1,2). As the title "Coffee And Myocardial Infarction" indicated "a positive association between coffee consumption and acute M.I." was found. "As compared with those who drink no coffee

the risks of M.I. among those drinking 1 to 5 or more cups of coffee per day are estimated to be increased by 60 and 120%, respectively" (2). A critical review may be summarized in seven points:

1. In the first publication (1), 25% of patients were included in the control group although they had a diagnosis of "ischemic heart disease" or "atherosclerotic heart disease". The authors justify their decision that the patients with myocardial infarcts has "proven acute M.I." - at the same time they doubt their accuracy of the diagnosis "atherosclerotic heart disease" (A.S.H.D.) or "chronic ischemic heart disease" of the controls. This is an assumption without any presentation of data in the report. In order to accept the hypothesis developed by these authors, they should exclude the group of 25% controls with A.S.H.D. and then repeat the analysis of the data.

2. This retrospective study is not comparable with the prospective Chicago Study by PAUL et.al. After the first data (3) had been corrected, PAUL had to admit in the further report (4) that not coffee consumption per se is responsible for the higher risk of M.I. among heavy coffee drinkers but cigarette smoking. The Framingham Study (5) also failed to provide any evidence of an association between coffee intake and M.I.: "No relation of antecedent coffee intake to subsequent M.I. regardless of outcome, has been observed".

3. In Table I (which corresponds to table II of the article under discussion), the increasing risk ratio of M.I. among non-coffee drinkers compared to moderate and heavy coffee drinkers from 1,0 over 1,5 to 2,0 might be acceptable (i.e. acceptable only because coffee consumers and non-users of coffee are not yet separated in smokers and non-smokers). However, the statement about

an increasing risk ratio from 1,0 to 4,1 among women who did not drink coffee and women who drank a lot of coffee was based on only 9 patients, with M.I. and 10 controls. As an immediate consequence, report in the lay press drew the conclusion that coffee drinking women would be at a particularly high risk for M.I.

TABLE 1 : COFFEE CONSUMED AMONG PATIENTS WITH ACUTE MYOCARDIAL INFARCTION AND MATCHED CONTROL PATIENTS BY SEX, AGE AND HOSPITAL

	COFFEE CONSUMPTION (Cups/day)			
	0	1-5	6 +	TOTAL
<u>MALES</u>				
M.I.	30	132	31	193
Controls	174	508	90	772
Risk Ratio	<u>1.00</u>	<u>1.51</u>	<u>2.00</u>	...
<u>FEMALES</u>				
M.I.	18	56	9	83
Controls	82	240	10	332
Risk Ratio	<u>1.00</u>	<u>1.60</u>	<u>4.10</u>	...
<u>AGE 59 YEARS</u>				
M.I.	18	75	26	119
Controls	108	295	73	476
Risk Ratio	<u>1.00</u>	<u>1.53</u>	<u>2.14</u>	...
<u>AGE 60 + YEARS</u>				
M.I.	30	113	14	157
Controls	148	453	27	628
Risk Ratio	<u>1.00</u>	<u>1.23</u>	<u>2.56</u>	...
<u>NON-U.S. HOSPITALS</u>				
M.I.	30	97	13	140
Controls	159	357	44	560
Risk Ratio	<u>1.00</u>	<u>1.44</u>	<u>1.57</u>	...

Abbreviated Table from the Boston Collaborative Study (Ref. 1)

4. According to table II (corresponding to table III, ref 1), non-smokers with heavy coffee consumption run a 4 fold risk for M.I., while a 1-pack-a-day smokers with heavy coffee consumption have only a 2,69 fold higher risk than smokers who do not drink coffee. Again, there are only small numbers of patients in the group of non-smoking coffee drinkers (5 patients with M.I. and 8 controls). According to the table even heavysmokers (over

1 pack of cigarettes a day) run a smaller risk for M.I. than non-smokers with heavy coffee consumption. In addition, smokers of cigars, pipes or occasionally cigarettes who drink 6 cups of coffee and more run a smaller risk than cigarette smokers who do not drink coffee. These results are somewhat confusing and in obvious contrast to all previous prospective epidemiological studies.

TABLE II : PATIENTS WITH ACUTE MYOCARDIAL INFARCTION AND CONTROL
PATIENTS IN RELATION TO CURRENT SMOKING STATUS
AND COFFEE CONSUMPTION

	COFFEE CONSUMPTION (Cups/Day)			
	0	1-5	6 -	TOTAL
<u>NON-SMOKER</u>				
M.I.	16	55	5	76
Controls	104	250	8	362
Risk Ratio	<u>1.00</u>	<u>1.43</u>	<u>4.06</u>
<u>UP TO 1 PACK CIGARETTES PER DAY</u>				
M.I.	9	52	12	73
Controls	53	185	29	267
Risk Ratio	<u>1.10</u>	<u>1.83</u>	<u>2.69</u>
<u>MORE THAN 1 PACK CIGARETTES PER DAY</u>				
M.I.	8	24	14	46
Controls	28	75	29	132
Risk Ratio	<u>1.86</u>	<u>2.08</u>	<u>3.14</u>
<u>SMOKERS OF VARIABLE NUMBERS OF CIGARETTES, PIPES AND CIGARS</u>				
M.I.	3	19	3	25
Controls	23	85	18	126
Risk Ratio	<u>0.85</u>	<u>1.45</u>	<u>1.08</u>

Abbreviated table from the Boston Collaborative Study (Ref. 1)

5. In the final paragraph of the article (1) cholesterol levels are assumed linking high coffee consumption and acute M.I. All recent studies (as well the Chicago Study and the Evans County Study) conclude that coffee consumption does not influence cholesterol levels.

6. In the 2nd report (2) 440 patients with acute M.I. and 12,319 control patients were compared. Again, patients with status post M.I., with angina pectoris and coronary insufficiency, with A.S.H.D. and coronary artery disease were included in the control group. Although the authors admitted that "patients with various diagnoses indicative of previously diagnosed C.H.D. drank somewhat less coffee than others", they saw no reason to exclude them from the control group, a total of 1,416 patients. The concept of comparing one group with acute M.I. and another group of patients with a chronic disease becomes questionable when one observes the coffee drinking habits of cancer patients: Of the entire control group, the 780 cancer patients had the lowest percentage of heavy coffee drinkers (9.6% vs. 16.0% of the patients with acute M.I.). For obvious reasons, cancer patients are less likely to indulge in coffee drinking.

KANNEL and DAWBER (5) remarked: "Such a population (of hospitalized patients) may contain an excessive number of subjects with gastrointestinal or other diseases in which coffee drinking has been either voluntarily or medically proscribed. Thus, the coffee consumption of a hospitalized population cannot be accepted unequivocally as representative of the habits of the general population".

7. The Evans County Study (6) - although a prevalence study in regard to the investigation of coffee drinking and M.I. - had the unique advantage of comparing coffee drinking habits among cases with M.I. and the healthy general population. No association between coffee consumption and M.I. was found: Of 107 heavy coffee drinkers (5 cups or more per day) 11 white men = 10% had M.I. and 631 non- or low-consumers of coffee 56 men = 9% had M.I. It should be noted that of the 107 heavy coffee drinkers 53% were smokers of more than one pack of cigarettes per day, only 34% were non-smokers, the remainder light smokers. On the other hand, among the 631 low- or no coffee consumers only 34% smoked more than one pack per day but 57% were non-smokers.

Data on white women revealed 140 heavy coffee drinkers and 2 cases of M.I. (= 1%) whereas 680 women with little or no coffee consumption had 34 cases of M.I. (= 5%) - in obvious contrast to the Boston Collaborative Study results. Data from the black population were non-revealing because of the paucity of ischemic heart disease in this group.

HYPERTENSION

The correlation of coffee consumption and blood pressure

levels was studied in the Framingham population (7). "The evidence that the transient elevation of blood pressure immediately produced by caffeine has any cumulative effect on blood pressure level, producing or predisposing to fixed blood pressure elevation, is absent". In the Evans County Study (6) 2530 persons were divided into two groups, one with regularly "high" coffee consumption (5 cups or more per day) and one with "low" or no coffee consumption. White males in the first group had a mean blood pressure of 137/85 mmHg, in the second group 143/88 mmHg; white females 139/85 and 147/88 mmHg, respectively; black males 150/89 and 156/95 mmHg, respectively; black females 155/93 and 162/96 mmHg, respectively. The epidemiological finding represents an insignificant but consistently higher blood pressure in all four race-sex groups among persons with low or no coffee consumption - in comparison to high coffee consumers. This could be explained by the greater number of overweight persons among non-coffee drinkers. Heavy use of coffee is often associated with heavy cigarette smoking - and cigarette smokers generally tend to have lower average weight than non-smokers.

The effect of caffeine on blood pressure was studied by several pharmacologists: "Blood pressure is barely influenced by caffeine; occasionally there is a slight decrease which may be followed by a phase of increased blood pressure" (8).

A textbook of pharmacology recently commented: "Xanthine beverages are often denied to individuals with hypertension because of the action on the cardiovascular and nervous system... Most authorities take the attitude that the complete denial of coffee to an individual who enjoys it is apt to be more disturbing than any stimulation he may receive from the beverage. Many patients with hypertension experience neither an increase in blood pressure nor nervousness from xanthine beverages. Indeed, theobromine is sometimes prescribed for its renal and, perhaps coronary effects in such patients. Xanthine beverages accomplish the same end, and in addition, may relieve the headache so common in this syndrome". (9).

CEREBROVASCULAR DISEASE

Pharmacologists agree that "the influence of caffeine on cerebral arteries is not uniform and depends on the initial circulatory situation and several other factors: Often there is vasoconstriction" (8). "Caffeine affects mainly the cerebral cortex; only in high doses it can stimulate vegetative centers. In animal experiments one can demonstrate with (sub-) lethal doses of caffeine convulsions typical of analeptic agents. Noradrenaline is being mobilized in the central nervous system and adrenaline by the adrenals. Possibly the cerebral adrenals. Possibly the cerebral arteries are constricted by a direct effect on the smooth muscles of the blood vessels (migraine therapy)" (10).

In the Evans County, Georgia, prevalence study (6) no association was found between coffee consumption and stroke. The Epidemiology Study Group (11) collected the few existing data from prospective studies of patients with cerebrovascular diseases and compared them with data of persons without cerebrovascular diseases. Coffee consumption did not play any role, i.e. the relative risk to develop stroke was not higher for coffee consumers than for people who did not drink coffee. One might have expected this in view of the lack of any influence of coffee consumption on hypertension, hypertension being the most important factor for the development of stroke.

DIABETES MELLITUS

The industry specializing on de-caffeinated coffee in Europe advertises its product with a strong recommendation that diabetics should not drink caffeine since it will influence the blood glucose level unfavorably. The basis of these allegations are some earlier animal experiments with contradictory results on the glucose metabolism. Very few observations have been reported in man. SIEDECK et.al. (12) concluded from studies of blood glucose profiles in non-diabetics and diabetics with adult-onset diabetes that both groups showed similar results, even with an additional 2 x 20 g of coffee (= 2 x 200 mg caffeine). With very high doses of 5 x 20g of coffee, free fatty acids increased significantly but glucose levels did not change.

A critical examination (13) summarized the contradictory literature: "Coffee or caffeine does not cause definite reproducible significant changes of blood glucose levels or insulin production".

In the Evans County Study (6) heavy coffee consumers and persons drinking but little or no coffee showed no statistically significant differences in fasting blood glucose levels (among men 100mg% in high coffee consumers versus 93% in the other group, women 98% versus 94% mg). Furthermore diabetes mellitus was equally prevalent in heavy coffee consumers and non-coffee drinkers.

We agree with MEHNERT: "The answer to the question whether an adverse effect of coffee exists for diabetics is a definite no. It is true that caffeine stimulates pancreatic insulin production; however, no ill effects were observed in the sense of an exhaustion of insulin production. Basically, the effect of caffeine is rather comparable to that of drugs (e.g. sulfonamides) prescribed in diabetes to improve the glucose metabolism. This does not mean caffeine could be used to treat diabetes (its effect is simply too weak). There is no reason to prohibit coffee with caffeine. In the dietary management of diabetes, physicians are in many ways restricted and have to limit foods which patients like. One should therefore not unnecessarily increase the list of prohibitions against stimulants to which there is nothing to ob-

ject" (Personal communication, 1973).

HYPERURICEMIA AND GOUT

Erroneously, it was presumed that the metabolic end products of caffeine increase the serum uric acid concentration. Many physicians still prohibit their gout patients from drinking coffee - although the pharmacological literature has long corrected this view. "Caffeine is absorbed rapidly and completely in the gastrointestinal tract, only a small percentage is excreted unchanged through the kidneys, metabolized partially by demethylation, partially by oxidation into uric acid (e.g. 1-methyl-uric-acid) and partially transformed into urea (10).

Similar comments were made by other pharmacologists (9): "In the body the xanthines are only partially demethylated and oxidized. They are largely excreted as methyluric acids or as methylxanthines. Caffeine is excreted as 1-methyluric acid and 1-methylxanthine in relatively equal amounts. Because none of the xanthines is completely demethylated, there is no increase in the excretion of true uric acid. This important factor means that the xanthines are not contraindicated in gout".

In the Evans County Study (6) uric acid levels in white men were 5,5 mg% among heavy coffee consumers and 5,6 mg% among low coffee consumers; in white females 4,4 mg% versus 4,8%; in black men 5,9% versus 5,6% and in black women 4,6 mg% versus 4,9 mg%, respectively. Thus, there was no difference in uric acid levels among the two groups of coffee consumers. If metabolic products of caffeine (especially methyl-uric acids and methylxanthines whose solubility is greater than uric acid itself) do not increase blood uric acid levels, physicians have no reason to prohibit or limit coffee in patients with gout or hyperuricemia.

REFERENCES

1. Boston Collaborative Drug Surveillance Program: Coffee Drinking and Acute Myocardial Infarction. *Lancet* II, 1278-1281 (1972).
2. JICK H., MIETTINEN O.S., NEFF R.K., SHAPIRO S., HEINONEN O.P. and SLONE D., Coffee and Myocardial Infarction, *N. Engl. J. Med.* 298: 63-67 (1973).
3. PAUL O., LEPPER M.H., PHELAN W.H. DUPERTUIS G.W., MacMILLAN A., McKEAN H., and PARK H.: A longitudinal Study of Coronary Heart Disease. *Circulation* 28 : 20 (1963).
4. PAUL O., Stimulants and Coronaries *Postgrad. Med.* 44 : 196 (1968).
5. KANNEL W.B. and DAWBER T.R., Coffee and Coronary Disease. *Editorial N. Engl. J. Med.* 289 100-101 (1973).
6. HEYDEN S., BARTEL A., CASSEL J.C., HAMES C.G., TYROLER H.A. and MEIER R., Kaffeekonsum, Gefässerkrankungen und Risikofaktoren in der

- Evans County/Georgia Studie. Z. Ernährungswissenschaft (Suppl. 14), 1-10 (1972).
7. DAWBER T.R., KANNEL W.B., KAGAN A., DONABEDIAN R.K., McNAMARA P.M. and PEARSON G., Environmental Factors in Hypertension. In: Epidemiology of Hypertension, p.225-288. Grune & Stratton, Inc. (1967).
 8. HAUSCHILD F., and GOERISCH V., Einführung in die Pharmakologie und Arzneiverordnungslehre, Thieme, Leipzig, p. 317-319 (1967).
 9. GOODMAN L.S. and GILMAN A., The Pharmacological Basis of Therapeutics. MacMillan Company New York, 4th Edition (1970).
 10. KUSCHINSKY G. and LUELLEMAN H., Kurzes Lehrbuch der Pharmakologie. Thieme, Stuttgart, 5 Auflage (1972).
 11. STALLONES R.A., DYKEN M.L. FANG H.C.H. HEYMAN A., SELTNER R., and STAMLER J., Epidemiology for Stroke Facilites Planning. Stroke, 3 : 360-371 (1972).
 12. SIEDEK H., HAMMERL H., HENK W., KOEHN H., KRAENZL Ch. PICHLER O., and STUDLAR M. Die Tagesprofile von Metaboliten des Kohlenhydrat- und Fettstoffwechsels sowie die immunreaktiven Insulins unter Coffein. Z. Ernährungswiss. (suppl. 14) 19-26 (1972).
 13. HASLBECK M., and MEHNERT H., Diabetes Mellitus und Kaffee. Z. Ernährungswiss. (suppl.15) 27-35 (1972).

HEYDEN S., Présomptions sur l'association de la consommation du café avec certaines maladies. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

La littérature médicale des années 70 contient quelques présomptions sur l'association de la consommation de café avec l'infarctus du myocarde, du carcinome de la vessie et du Diabetes mellitus, présomptions toutes qui résultent d'études exclusivement rétrospectives. Elles contiennent ainsi la série de présumés effets négatifs du café sur différents organes et états de malade qui avaient amené le public à concevoir le café comme nocif à la santé. Une enquête réalisée en Suisse orientale a révélée les divergences de vues existantes entre le public et le corps médical quant aux effets négatifs du café. Tous les soupçons surgis jusqu'à ce jour à l'égard du café sont cependant considérés comme infondés par la littérature épidémiologique et pharmacologique moderne, en particulier ceux relatifs à l'hypertension, la goutte, le diabète, les maladies cardiovasculaires, les maladies des reins, les carcinomes de l'appareil gastro-intestinal et de la vessie.

HEYDEN S., Relaciones entre el consumo del café y algunas enfermedades. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

La literatura médica de los años 70 contiene algunas presunciones acerca de la relación del consumo del ca

fé con el infarto del miocardio, cancer de la vejiga y diabetes mellitus, presunciones resultantes de estudios exclusivamente retrospectivos. También contiene presuntos efectos negativos del café en diferentes órganos y estados de enfermedades, que ha llevado al público a considerar el café como nocivo para la salud. Una encuesta llevada a cabo en la Suiza oriental, ha revelado las divergencias en los puntos de vista existentes entre el público y el cuerpo médico en cuanto a los efectos negativos del café. Todas las sospechas surgidas hasta la actualidad con relación al café son consideradas infundadas por la literatura epidemiológica y farmacológica modernas, en particular aquellas relacionadas con la hipertensión, la gota, la diabetes, las enfermedades renales, los carcinomas del aparato gastrointestinal y de la vejiga.

HEYDEN S., Effects of coffee in health and disease from the medical standpoint. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

The medical literature of the early 70ties contains a number of assumed adverse effects of coffee leading to such diverse diseases as myocardial infarction, bladder cancer and diabetes mellitus. This is a "continuation" of previous reports on ill effects of caffeine in many different conditions and organs: hypertension, gout, kidney diseases and cancer of the esophagus, stomach and colon. These unfounded allegations - mainly from retrospective studies, and non from prospective studies - have led to widespread opinions among the lay public associating the use of coffee with an "unhealthy" habit. A review of the modern epidemiological and pharmacological literature reveals coffee and caffeine as one of the few stimulants without any indications for undesirable side effects on the cardiovascular system, lipid-, glucose and uric acid metabolism, the gastro-intestinal or urogenital tracts.

HEYDEN S., Zusammenhang zwischen Kaffeeverbrauch und einigen Krankheiten. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Die medizinische Literatur der 70er Jahre enthält einige aus retrospektiven Studien stammenden Vermutungen über Assoziationen des Kaffeekonsums mit Myokardinfarkt, Blasenkarzinom und Diabetes mellitus. Damit wird die Reihe der vermuteten negativen Wirkungen des Kaffees auf verschiedene Organe und Krankheiten fortgesetzt, die zu einer "Gesundheits-schädlichen" Bewertung des Kaffees in der Bevölkerung geführt haben. In einer Befragung von Laien der Ost-Schweiz werden Diskrepanzen in den Ansichten über negative Auswirkungen des Kaffees gegenüber den Meinungen der Aerzte aufgedeckt. Alle bisher aufgetauchten Verdächtigungen gegen den Kaffee werden auf Grund der modernen epidemiologischen und pharmakologischen Literatur entkräftet, insbesondere bei Hypertension, Gicht, Diabetes, kardiovaskulären Erkrankungen, Nierenkrankheiten und Karzinomen des Gastrointestinaltraktes und der Harnblase.

DISCUSSION

G. CZOK: Ich habe mit Interesse gehört, dass nach Ihren Untersuchungen, das Koffein bei der Auslösung von Herz- und Kreislaufkrankungen keine ursachliche Rolle spielt. Dies ist nach unseren Kenntnissen über die Pharmakologie nicht anders zu erwarten. Wie können Sie erklären, dass Koffein von Aerzten so häufig bei geringsten Störungen im Kreislaufsystem verboten wird?

S. HEYDEN: Indeed the old pharmacology textbooks contain large segments on vasoconstrictions so caffeine. The same was originally said about smoking and nicotine. There is no vasoconstrictor effect by caffeine on the coronary arteries and for that matter also not with nicotine. There is a large library on publication on hypertension caused or agravated by caffeine and this needs now definitely to be corrected. The third factor which one may mention is that arrhythmias play a certain role in some doctors minds. We have accumulated data in our population in Evans County and I understand Dr. Dawber and Kannel did the same in Framingham among 5.000 people and compared the frequency of arrhythmias in coffee drinkers (of more than 5 cups) and non-coffee drinkers. It is quite interesting in the total population study extended in Evans County 10 years and in the Framingham Study over 20 years that arrhythmias occurred in the same percentage among coffee drinkers and non-coffee drinkers. Again likely unrelated to coffee consumption.

G.W. SANDERSON: You treatment of patients with certain diseases which have been described to be aggravated

by coffee with a special diet which includes 10 cups of coffee, is most interesting. However, I did notice that the coffee in these diets always contained milk. Is this skim milk in the coffee significant, and if so, what is the function of this milk?

S. HEYDEN: The use of skim milk with coffee, and I would highly recommend that to the coffee industry to think about, to replace all those high caloric soft drinks in the U.S.A. We would use only two table spoons of skim milk for a whole liter of coffee, and which would make it an excellent tasting cold drink and of course as you know skim milk has a very low caloric content. In two table spoons you can expect no more than 15 to 20 calories. So we were interested to produce a low caloric drink, which had no other saccharine or any other sweeteners in it, because the people consumed on their own a enormous amount of soft drinks without sugar and therefore assumed that it was necessary to replace some of this non-caloric drinking with coffee and skim milk.

G. CZOK: Der Zusatz von Milch zu Kaffee kann von Vorteil sein, weil dadurch eine langsame Koffeinsorption erfolgt und damit sehr schnell auftretende hohe Blutkoffeinspiegel vermieden werden.

S. HEYDEN: It appears from a just published study in these lanced letters to the editor that when you compare coffeine content of coffee, tea and Coca-Cola that the slowest increase in blood levels of coffeine appears in Coca-Cola, but stays much longer that the caffeine is the quickest increase in the coffeine concentration in blood and teas in between. They unfortunately did not compare coffee with or without milk.

OPINIONS ABOUT COFFEE AMONG DOCTORS AND LAYMEN IN EASTERN SWITZERLAND

S. Heyden, M. Escher

Department of Preventive Medicine of the
State Department of Public Health
St. Gallen, Switzerland

Stimulated through several reports in the medical literature doubts and warnings appeared in the lay press in the last two years forming the public opinion which need clarifications. For a long time ideas have been brought up about adverse effects of coffee and especially of caffeine in hypertension and gout. Coffee - if taken too hot - was thought to be one of the possible causes of esophageal cancer and - if consumed ice cold to be responsible for kidney diseases. Furthermore there have been comments in the lay press on associations of coffee drinking and cancer of the bladder, cancer of the stomach and colon, diabetes, myocardial infarction and stroke.

SURVEY METHOD

In October 1972 at the beginning of a series of lectures on nutritional disorders all members of the class received a list of 12 subjects to mark each of the proposed with "very interested in", "not interested in", or "no opinion". Over 90% of the audience (mainly women) voted for presumed associations of coffee drinking and diseases of the circulatory system and cancer". No other subject was equally popular.

As a result of this experience a questionnaire was constructed with 10 questions regarding all alleged associations of coffee drinking and development or aggravation of diseases that have been reported in the past several years. From November 1972 to January 1973 a total of 528 persons were interviewed, 405 lay persons and 123 physicians. It was planned to get questionnaires from as many as 1000 people. However in December 1972 LAN CET published a paper on "association of coffee drinking

and myocardial infarction". In January 1973 partial translations and comments appeared in the lay press. At the end of the month the survey was therefore stopped because it was likely that some physicians and lay persons - impressed by these reports - would be based in their answers in regard to negative effects of coffee drinking. For each of the 10 questions one had to choose from three possible answers: "true or probably true", "definitely wrong" or "uncertain, no opinion".

343 women and 62 men completed questionnaires, 250 women over 30 years of age, and 93 women below 30. Due to opportunities to interview quite sizable groups, especially on occasion of lectures on weight reduction, diet in diabetes, hypercholesterolemia, hypertension and gout, the female groups of respondents was composed as follows: The participants below 30 were mostly 2nd and 3rd year nursing students - therefore potentially important health educators for the general public -, the women older than 30 were diet assistants, home economics teachers and housewives. The 62 men were not professionally but personally interested in nutrition. 20 out of the 123 physicians in private practice were below 30, and 103 M.D.'s over 30 years old. It appeared appropriate to use the same questionnaire for physicians and for lay persons, because one could anticipate that patients would bring up questions on coffee drinking more often in doctors offices than previously. There are only minimal differences in regard to the answers of male and female participants and of the age groups below and above 30 years. They are therefore analyzed together. On the other hand the answers of physicians and of lay persons were distinctly different and are presented separately.

RESULTS

Two questions were concerned with hypertension. The first one asked as to whether coffee drinking might be "a cause of hypertension" and the 9th one asked if coffee drinking "would make high blood pressure worse". Women and men (both age groups) replied in over 60% that coffee drinking would change preexisting hypertension for the worse.

Contrariwise, over 50% of the 123 physicians definitely rejected any causal association of hypertension and coffee drinking, although somewhat more than half of the physicians accepted the idea of possible ill effects of coffee drinking in hypertension.

Related to the 1st and 9th question, the 6th one made the hypothetical statement: "Heavy coffee drinkers are prone to stroke". About 40% of the lay persons accepted this hypothesis, 25% rejected it and the rest had no opinion.

On the other hand about 50% of the physicians rejected the association of coffee drinking and stroke and only one fourth accepted it.

The question "7 cups of coffee a day, over many years may cause myocardial infarction", was answered in the affirmative by more than 60% of lay persons; only a few rejected any correlation. It is important to notice that the survey was conducted before the LANCET article was published in German speaking countries. Again in contrast to the lay public only about one fourth of the physicians affirmed an association between myocardial infarction and heavy coffee drinking.

The question on causal association of coffee drinking and cancer of the urinary bladder was positively answered by 4% of lay men and by 2% of the physicians. On the other hand 74% of the physicians but only half of the lay men rejected this hypothesis definitely.

Another question was concerned with the possible relation of heavy coffee drinking to the risk of cancer of the intestinal tract. Barely one third of lay persons accepted it, somewhat more than one fourth rejected it,

the rest had no personal opinion. One sixth of the doctors accepted it but 56% rejected it definitely. Another question dealt with the problem of esophageal cancer and a possible causal relation to hot coffee. Physicians agreed in 40%, lay persons in slightly over 50%.

Furthermore, we wanted to get the opinion on the association of ice cold coffee and development of "kidney diseases". Again, almost 50% of the lay people answered in the affirmative and one fourth rejected it. Only a small percentage of physicians (barely more than 10%) agreed, while almost 75% rejected this allegation.

A rather surprising agreement of answers of lay persons and professionals resulted from the question: "patients with gout should not drink coffee under any circumstances". 35% of the lay persons and 32% of the physicians approved this statement. 41% of the physicians but only 20% of the lay persons rejected any correlation of coffee drinking and gout, the rest had no opinion. One final question: "heavy coffee drinking is dangerous because it increases the blood sugar level". One fourth of lay participants but only 11% of professionals accepted that hypothesis.

As a result from the survey we conclude that the opinion of the lay public on ill effects of coffee drinking was formed mainly by mass media. If the interviewed lay persons had discussed coffee drinking with their physicians, only about the same percentage would have accepted our 10 hypothetical statements. After reading the weekly publications with unwarranted prohibitions of coffee drinking in pseudo-scientific journals the results of our survey are no longer surprising. One may read e.g. to fight "spring fatigue which is related to a sizable lag of reactions to acoustic and optic stimuli" corresponding to the "hibernation of many animal species, one ought to limit coffee drinking, alcohol and tobacco", as kind of "spring cure". Or in the case of "sweating, resulting from regulatory reactions of the body in circulatory disorders, often due to arteriosclerosis", one should "avoid coffee vigorously". Again, another advice is concerned about memory: "such stimuli like coffee increase in fact cerebral functions but their use is followed by a correspondent depression which soon destroys the advantages gained". Embarrassing enough that those advices for the lay public were given by physicians.

TABLE 1

QUESTIONS CONCERNING EFFECTS OF COFFEE :
ANSWERS OF LAY PERSONS AND PHYSICIANS

QUESTIONS	ANSWERS			
	"true or probably true"			
	lay persons N = 405		physicians N = 123	
	%	%	%	
1. Coffee is one of the cause of <u>hypertension</u> .	246	<u>61</u>	27	<u>22</u>
2. Coffee may cause <u>cancer of the bladder</u> .	17	<u>4</u>	3	<u>2</u>
3. High coffee consumption is dangerous because it may <u>increase blood glucose levels</u> .	105	<u>26</u>	14	<u>11</u>
4. <u>7 cups of coffee per day consumed over many years can cause myocardial infarction</u> .	256	<u>63</u>	34	<u>28</u>
5. High coffee consumption is associated with the risk for <u>gastro-intestinal cancer</u> .	120	<u>30</u>	25	<u>20</u>
6. Persons drinking large amounts of coffee could develop <u>strokes</u> .	158	<u>39</u>	35	<u>28</u>
7. Coffee consumed ice-cold leads to <u>kidney diseases</u> .	190	<u>47</u>	15	<u>12</u>
8. Coffee consumed too hot may be co-carcinogenic for <u>esophageal cancer</u> .	208	<u>51</u>	49	<u>40</u>
9. Coffee may aggravate pre-existing <u>hypertension</u> .	309	<u>76</u>	64	<u>52</u>
10. <u>Gout patients may not drink coffee under any circumstances</u> .	144	<u>35</u>	40	<u>32</u>

TABLE 2

QUESTIONS CONCERNING EFFECTS OF COFFEE
ANSWERS OF LAY PERSONS AND PHYSICIANS

<u>QUESTIONS</u>	<u>ANSWERS</u>			
	"definitely wrong"			
	lay persons N = 405 %		physicians N = 123 %	
1. Coffee is one of the causes of <u>hypertension</u> .	84	<u>21</u>	69	<u>56</u>
2. Coffee may cause <u>cancer of the bladder</u> .	200	<u>49</u>	91	<u>74</u>
3. High coffee consumption is dangerous because it may increase <u>blood glucose</u> levels.	162	<u>40</u>	82	<u>67</u>
4. 7 cups of coffee per day consumed over many years can cause <u>myocardial infarction</u> .	63	<u>16</u>	51	<u>41</u>
5. High coffee consumption is associated with the risk for <u>gastro-intestinal cancer</u> .	109	<u>27</u>	68	<u>56</u>
6. Persons drinking large amounts of coffee could develop <u>strokes</u> .	102	<u>25</u>	59	<u>48</u>
7. Coffee consumed ice-cold leads to <u>kidney diseases</u> .	106	<u>26</u>	90	<u>73</u>
8. Coffee consumed too hot may be co-carcinogenic for <u>esophageal cancer</u> .	83	<u>20</u>	45	<u>36</u>
9. Coffee may aggravate pre-existing <u>hypertension</u> .	37	<u>9</u>	33	<u>27</u>
10. <u>Gout</u> patients may not drink coffee under any circumstances.	82	<u>20</u>	51	<u>41</u>

BEITRAG

R. Ulrich
Staatliches Gesundheitsamt
Friedrich Misslerstrasse 7
D-28 BREMEN
Deutschland



Rolf Ulrich

Wie es so häufig ist, fanden vor zwei Jahren in Lissabon eine Reihe von halb-wissenschaftlichen Gesprächen zwischen den Vorträgen statt, in einem solchen Gespräch richtete damals, - wir befanden uns in einem kleinen Kreis - Herr Illy an mich die Frage, wie es eigentlich wohl angehen könne, dass es in Deutschland, in der Schweiz und auch in Oesterreich, augenscheinlich noch eine Reihe von Aerzten gibt, die grundsätzlich schon aus kleinen Anlässen heraus, ihren Patienten den Genuss von Kaffee verbieten. Dieser Frage bin ich nachgegangen, und zwar betreue ich eine grössere ärztliche Dienststelle mit einer Reihe von Aerzten und einem Patientendurchgang von etwa 1200 bis 1600 Patienten im Monat und wir haben reichlich Gelegenheit uns mit unseren Patienten über ihre diätetischen Fragen zu unterhalten, gleichzeitig haben wir einen regen Telephonverkehr mit den Aerzten und haben auf diese Art und Weise auch die Möglichkeit uns mit ihnen über ihre diätetischen Auffassungen zu unterhalten.

Bevor ich die von Herrn Illy gestellte Frage mehr oder weniger vollständig beantworte, möchte ich Ihnen eine Erfahrung mitteilen, die Ihnen eigentlich nicht verborgen bleiben sollte und zwar anlässlich meiner drei ein halb-wöchigen Tätigkeit als Olympiarzt im Schwimmbad anlässlich der Olympiade in München. Diese Fragestellung hat mich eigentlich auch dort nicht losgelassen. Wir hatten morgens eine Sprechstunde mit 35 Patienten

meistens und es wird Sie interessieren, dass die Kaffee Frage unter den Hochleistungssportlern praktisch irrelevant war. Sie spielte keine Rolle. Ueber den Kaffee wurde im Grunde genommen nicht gesprochen, während besonders unter den Russen, unter den slawischen Sportlern die Frage des Gewichtes, der Gewichtszunahme und auch der Gewichtsabnahme ausserordentlich bedeutungsvoll war. Besonders die Russen, die russischen Hochleistungssportler wiesen dieser Frage besondere Aufmerksamkeit zu. Inzwischen, um dieses Thema des Dopping nochmals zu erörtern, - weil es ja auch damals in Triest ausführlich besprochen wurde - ist diese Frage zum Abschluss geführt worden, und das International Dopping Komitee dem auch ein Kollege von Herrn Czok, Herr Professor Söring aus Hamburg angehört, hat das Koffein von der Doppingliste gestrichen. Allerdings ist man der Meinung, dass ein Sportler der excessive Mengen an Kaffee in der Absicht trinkt um seine Leistung zu steigern, natürlich ein wahrscheinlich ineffektives, zum Teil psychisch bedingtes Dopping durchführt. Nach dieser kurzen Abweichung - ich wollte Ihnen diese Dinge nicht vorenthalten - darf ich zum Thema zurückkommen.

Wenn Sie sich vorstellen, dass von einer ärztlichen Sprechstunde die Empfehlungen gegeben werden, so muss vom psychologischen Standpunkt aus gesehen, die vielschichtige Meinung des Diät erteilenden Arztes berücksichtigt werden. Ich habe mir inzwischen überlegt, dass es eine

ganze Reihe von Faktoren sind, die bei einem Arzt zur Meinungsbildung und damit zum Rat seinen Patienten gegenüber führen. Es ist z.B. mit Sicherheit, bei vielen Ärzten, die Frage hier zu berücksichtigen, welche Lebens-, Ess-, und Trinkgewohnheiten in ihren Elternhäusern geherrscht haben. Ihre eigenen Lebensgewohnheiten, Essgewohnheiten, mögen bei diätetischen Empfehlungen ebenfalls eine Rolle spielen. Die diätetischen Empfehlungen sind zu einem grossen Teil Ergebnisse eines Studiums aber zu sehr viel grösseren Teilen, Ergebnisse seines Post-Graduates Studiums und seine eigenen praktischen Erfahrungen. Er reflektiert in seinen Diätanweisungen auf bewusste und unbewusste Faktoren. Er nimmt logischerweise auch Empfehlungen aus seinem Patientenkreis auf, und er erliegt im Grunde genommen, da er ja Zeit und das Fernsehprogramm ansieht, in gleicher Weise der allgemeinen publizistischen Einwirkung. Und schliesslich, ich überschlage jetzt einige Punkte, spielt sicherlich besonders bei der Frage der Empfehlung oder des Verbots von Kaffee eine wesentliche Rolle, ob er selbst Kaffeetrinker ist oder nicht. Wir haben einiges Zahlenmaterial, das nicht Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, über die Frage des Kaffeegenusses bei Ärzten. Es ist Ihnen sicher bekannt, dass nach einigen Studien, die intellektuellen Studenten zu den erheblichen Kaffeeverbrauchern gehören. Es braucht nicht gerade wie bei Voltaire zu sein, der 45 Tassen Kaffee am Tage trank, aber in den verschiedenen Berufen, auch unter den Medizinern, wird sehr viel Kaffee getrunken. Es ergibt sich aber eindeutig, dass der Intellektuelle gesundheitsbewusst lebt, und dass es infolgedessen über das was er isst und was er trinkt nachzudenken pflegt und dass der Anteil - um diesen etwas schematischen Begriff zu prägen, - ein grosser Teil dieser Intellektuellen, sogenannten Gesundheitskaffees trinkt. Unter ihnen ist der Anteil derjenigen, die als einen Kaffee nach dem Lendrich Verfahren zu sich nehmen oder den koffeinfreien Kaffee trinken, besonders gross.

Nun komme ich zur Beantwortung der mir bewusst oder unbewusst gestellten Frage: Wer ist dieser Anteil Ärzte, die den Kaffee verbieten? Wenn Sie sich einmal der Mühe unterziehen, sehen Sie sich die Diätschemen der Zeit um die Jahrhundertwende und in der Zeit vor dem ersten Weltkrieg an. Da sind noch Diätschemen, die aus der Zeit von Bergmann stammen, aus der Charité auch aus anderen Kliniken, und Sie werden erstaunliche Feststellungen machen, dass in der Diätetik eine wesentliche Auflockerung erfolgt ist. Die Restriktion bei der Diät war vor dem ersten Weltkrieg viel ausgeprägter als es heute der Fall ist, und sicherlich stammt dieses Problem des totalen Kaffeeverbotes noch aus jener Zeit. Es dürfte anzunehmen sein, dass es im wesentlichen ältere Ärzte sind, die ihre Vorstellungswelt noch aus jener Zeit haben, die rein reflektorisch bei ganz bestimmten Krankheitsbildern zum totalen Kaffeeverbot greifen. Nun ich darf erwähnen, dass es natürlich Krankheitsbilder gibt, - wir Mediziner sind uns darüber völlig im Klaren - bei denen man überhaupt keinen Kaffee trinken darf. Es ist selbstverständlich, dass man bei einem blutenden

Magenkarzinom oder bei einer sehr schweren hypersekretorischen Gastritis, besonders dann, wenn deutliche Beschwerden auftreten, auf den Kaffeegenuss verzichten sollte, aber es ist nicht direkt meine Aufgabe im Augenblick auf diese Frage einzugehen.

Ich komme nun jetzt, um es deutlich zu sagen, zu einem sehr traurigen Kapitel. Wir haben uns unter diesem Aspekt, den ich Ihnen erörtert habe, vor einem Jahr beginnend, mit der Frage der sogenannten Diätanweisungen befasst. Sie wissen, dass der Anteil der Bevölkerung der Bundesrepublik, der Bevölkerung der Schweiz, die auf eine Einhaltung einer ganz bestimmten Diät angewiesen ist, erstaunlich gross ist. Und dass auch der Anteil der Diätanweisungen, die eigentlich ein Arzt in seiner normalen Sprechstunde abhalten sollte, einen erheblichen Umfang beansprucht. Es ist Ihnen sicher bekannt, dass die diätetische Beratung in den meisten europäischen Ländern in der ärztlichen Sprechstunde bedauerlicherweise zu kurz kommt. Und es ist besonders dabei zu bedauern, dass die Ärzte, wenn sie mit den Patienten über eine einzuhaltende Diät sprechen, nicht die Ehefrauen mit einladen, denn schliesslich wenn der Mann krank ist, muss ja die Ehefrau ihm später die Krankendiät bereiten. Es gibt eine Unzahl von Diätanweisungen in der Bundesrepublik Deutschland, die zum Teil von dieser und jener Seite etwas gesteuert werden, und also die widersprechensten Angaben haben. Und ein grosser Teil der Ärzteschaft hat also solche Stappeln mit Diätanweisungen irgendwo liegen und dann wird das oberste Blatt abgerissen und dem Patienten gesagt: "Das lesen Sie sich mal in Ruhe durch", bei manchen Kollegen jedenfalls: "danach müssen Sie sich in Zukunft halten, damit Sie gesund werden, beziehungsweise gesund bleiben". Nun, das was in den beanstandeten Diätanweisungen am meisten und am häufigsten fehlt, ist die Anweisung, welche Getränke ein solcher Patient zu sich nehmen soll. Die Getränkefrage beginnt in den meisten Diätanweisungen damit, dass der Patient keinen Alkohol trinken darf. Oder es wird darauf hingewiesen, dass man Kamillentee, oder Naturtees trinken soll, welche geschmacklich unter den meisten Patienten nicht passen. Sie finden gelegentlich sogar den lapidaren Satz: Der Genuss von Kaffee ist verboten. Im Gegensatz dazu darf ich nur erwähnen, wird in den Diätanweisungen über Tee sehr viel mehr gesprochen als über Kaffee. Es fehlt ganz ohne Zweifel bei der Gestaltung dieser Diätanweisungen von Ärzten die über die Kaffeefrage informiert sind. Sie werden sicherlich meiner Meinung sein, dass es nach dem heutigen Stand der Wissenschaft eine ganze Reihe von Variationsmöglichkeiten gibt, einen Patienten durch einen guten ärztlichen Rat den Kaffeegenuss zu erhalten. Ich habe mir einige zusammengestellt. Wieder kein Anspruch auf Vollständigkeit, aber ich möchte nur einige erwähnen, z.B. Sie können einem Patienten vorübergehend raten, - ich möchte extra keine Diagnose erwähnen, sonst würde ich mit meiner Zeit nicht auskommen, - den Kaffeegenuss etwas einschränken. Es gibt sicherlich Patienten, die einen sogenannten dunkelgerösteten Espresso nicht besonders gut vertragen, denen kann man ja zum

Genuss eines anderen Kaffees raten. Herr Kollege Heyden, hat eben schon hingewiesen, dass unter der Verwendung von Kaffee mit "skim milk" nun eine Abmagereungsreduktionsdiät durchgeführt werden kann. Man sollte dem Patienten raten, unter bestimmten Bedingungen Kaffee mit Sahne und Zucker oder Kaffee ohne Sahne und Zucker zu trinken. Es ist eine uralte ärztliche Erfahrung, dass besonders unter Berücksichtigung der Resorptionsverhältnisse viele Patienten den Kaffee nicht allein vertragen, aber wenn sie den Kaffee mit etwas Gebäck zu sich nehmen, wird er im Allgemeinen von ihnen besser toleriert. Sie können die Frage bei Patienten erörtern, ob der Kaffee vor der Mahlzeit oder nach der Mahlzeit getrunken werden soll, ob der Kaffee mit besonderen Zubereitungsformen getrunken werden soll, und sie können den Patienten raten, ihn nach dem Lendrich Verfahren zubereitet zu nehmen, bzw. in einer festumrissenen Zahl von Krankheiten und Krankheitssymptomen und Beschwerden, ihm den koffeinfreien Kaffee zu empfehlen. Sie sehen, wenn Sie diese Liste noch einmal vor Augen führen, dass der Patient sehr häufig schlecht beraten ist und wenn der Arzt über die Frage der Kaffeediätetik besser informiert wäre, manch einem Patienten der Kaffeegenuss wohl erhalten werden könnte.

Ich darf Sie bitten eines nicht zu vergessen, dass in unserer Bevölkerung, und zwar in allen europäischen Ländern die Welle des sogenannten "Gesundheitsbewusstseins" noch längst nicht abgeklungen ist. Es gibt Unterlagen dafür, dass im Laufe der nächsten Jahre die Bevölkerung Europas, sich zunehmend gedanklich mit Fragen der Diätetik befassen wird. Sie glauben nicht, wie häufig in einer normalen Sprechstunde mit vielen Patienten, die Frage gestellt wird: Butter oder Margarine? Täglich wird von den Patienten auf diese Thema eingegangen. Es ist geradezu sinnwidrig, wenn Ihnen ein Patient der um seine Gesundheit besorgt ist, diese Frage stellt und Sie stellen die nächste Frage und müssen dann konstatieren, dass dieser Patient 40 Zigaretten am Tag raucht. Mit der Frage nach der gesunden Lebensweise, kommt auch mit Sicherheit in zunehmenden Masse die Frage der Bekömmlichkeit des Kaffees, und es wäre eine dankbare Aufgabe, die Aerzteschaft über die Pharmakologie und die Diätetik, vor allen Dingen des Kaffees aufzuklären, nicht um den Patienten den Kaffeegenuss zu verbieten, sondern um die Patienten fachgemäss zu beraten, um Ihnen wenigstens die Freude des Bohnenkaffeegenusses zu erhalten.

DISKUSSION

E. MOHR: Ich möchte mir vielleicht die Anregung erlauben, ob man nicht auf Grund der wissenschaftlichen Ergebnisse der ASIC im Bezug auf den Kaffee, von ASIC eine Arbeitsgruppe bildet, für die Sie durchaus in Frage kämen, die dann einen Vorschlag einreicht bis zur nächsten ASIC Versammlung, wie eventuell die wissenschaftlichen Ergebnisse auf die Aerzteschaft übertragen können.

S. HEYDEN: I am in complete agreement that the health consciousness of the population in the industrialized nations will increase over the next few years. I am equally concerned with recent statements in newspapers, magazines, in the mass-media, advising for instance diabetics to drink a de-caffeinated coffee, and I do not see any particular reason why diabetics should drink a de-caffeinated coffee. As an immediate consequence, I had two patients recently asking me, after the Fischer Benar Book arrived in Switzerland, with this particular advertisement, not to advise to drink coffee for diabetics, but de-caffeinated coffee. They said: "If it is so bad for me to drink de-caffeinated coffee, then I'll rather forget coffee all together". So I think we are harming the coffee industry, if we come out with statements, which in my opinion and experience of many co-workers have not been founded on any scientific facts. This is just one example. You mentioned that there are several conditions where de-caffeinated coffee should be prescribed and I would like to know which they are.

R. ULRICH: Darf ich diese Frage gleich beantworten. Es war ja die Frage nach dem Indikationsgebietes des koffeinfreien Kaffees. Das war eigentlich im Grunde genommen nicht das Thema welches ich mir gestellt hatte. Es würde sicherlich einen Zeitraum von wenigstens 30 bis 40 Minuten bedürfen, um die Frage des Indikationsgebietes wissenschaftlich zu erörtern, und ich glaube, dass die Lösung dieses Problems auch nicht von mir allein kommen könnte, sondern ich würde sagen, dass es die Aufgabe einer Kommission wäre, sich mit der Frage des Indikationsbereichs verschiedener Kaffeessorten zu beschäftigen.

E. ILLY: Ich würde zu diesem Schluss kommen. Dr. Ulrich hat uns verstehen lassen, dass eine Informationskette existiert. Die Aerzte bekommen eine Schulung über Koffein in der Universität und werden dann in einer Postschulung Informationen von zwei Typen erhalten:

1. Die offizielle und wissenschaftliche Information.
2. Die man von der Presse und von den üblichen Zeitungen bekommt.

Dazu kommt noch eine wahrscheinlich perfektionelle Information von den Patienten aus. Der Arzt spürt, dass der Patient geneigt ist, irgend ein Opfer zu tragen und dann bereit ist, ihm das Opfer zu empfehlen was am billigsten kommt. Das wäre, keinen Kaffee zu trinken. Aber wenn wir zurückgehen, ist der Arzt dann von zwei Typen von Informationen betroffen.

1. Die Oeffentliche, die kommt ziemlich selten her und mit nicht dramatischen Titeln.
2. Die nicht Oeffentliche, d.h. die von der Presse und von den Zeitungen kommt oft unter dramatischen Titeln und die kommt in Momenten in denen der Arzt nicht bereit ist, die Sache kritisch aufzunehmen.

Man liest doch die Zeitungen am Morgen beim Frühstück und man ist da subliminal irgendwie beeinflusst. Warum gibt es so viele fehlerhafte Informationen aus den Zeitungen? Ich glaube die Antwort ist eine einfache: wenn man über Kaffee schlecht spricht, ist das die billigste Form, um sofort wichtig und weltbekannt zu werden, und viele Leute können dieser Versuchung nicht widerstehen. Also wir sollten trachten die Menschen die von der Sucht benommen werden, irgendwie zu des-
kreditieren. Man soll nicht mit diesen Mittel sich ein

en einfachen Ruhm kaufen, auf so eine billige Art. Ein Mensch der etwas zu leisten hat, soll es tun und wir werden ihm dankbar sein. Ich bin sicher, dass es die Möglichkeit gibt, den Kaffeekonsum zu erweitern, sei es mit Koffein oder ohne Koffein. Der Kaffee hat immer noch in allen Fällen eine physiologische Aktion und hauptsächlich ist es ein so gutes Getränk. Aber das kann man nur, wenn man die Sache wirklich kontrolliert und vom Missgebrauch sich enthält.

THE ROLE OF PYRAZINE COMPOUNDS IN THE FLAVOR OF COFFEE

G.V. Odell
Oklahoma Agricultural Experiment Stations
Oklahoma State University
STILLWATER, Oklahoma 74074
U.S.A.



George V. Odell

Identification and quantitative estimation of compounds in the basic fraction of roasted coffee volatiles indicates that alkylpyrazines may be major contributors to coffee flavor. Research in several laboratories on the characterization of coffee flavor has contributed greatly to the chemical definition of the coffee aroma complex, GIANTURCO et al., 1963, 1964, 1966, 1967. In 1967 BONDAROVICH et al. observed the total number of compounds reported as present in coffee volatiles had reached 284. In this paper he described the spectral properties of several alkylpyrazines and proposed that this class of compounds may contribute to coffee flavor. In the same year GOLDMAN et al. added 14 pyrazines. BIGGERS, HILTON and GIANTURCO, 1969, utilized a computer evaluation of gas chromatographic profiles of coffee volatiles and obtained excellent agreement with the taste panel rank of a variable quality coffee blend series. In this research the typical GLC chromatogram of the coffee aroma complex shows over 400 volatile organic compounds.

STOFFELSMA, SIPMA, KETLENES and PYPHER, 1968 isolated 158 compounds from the steam condensate of roasted and ground coffee. Their report covers a review of the extensive studies on the aroma of coffee since

1830. Table 1 lists the class of compounds identified in this research.

TABLE 1

COFFEE VOLATILES: COMPOUND TYPES*			
HYDROCARBONS	(1)	ACIDS	(13)
ALCOHOLS	(7)	LACTONES	(6)
ALDEHYDES	(9)	ESTERS	(10)
KETONES	(7)	PHENOLS	(7)
KETOLS AND KETOL ACETATES	(6)	SULFUR COMPOUNDS	(19)
α -DIKETONES	(10)	PYROLLES	(12)
FURANS	(28)	PYRONES	(1)
OXAZOLES	(1)	MISCELLANEOUS	(4)
PYRIDINES	(3)	PYRAZINES	(14)
(TOTAL 158)			

*STOFFELSMA, SIPMA, KETLENES AND PYPHER
J. AG. FOOD CHEM 16, 1000 (1968)

With reference to pyrazine, it should be noted the α -diketones may serve as intermediates or precursors.

The discovery of pyrazines in coffee volatiles was first reported by REICHSTEIN and STAUDINGER, 1926. Pyrazine methylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine and 2,6-diethylpyrazine were isolated and identified by these researchers. The 2,3-dimethylpyrazine was not reported until 1965 by VIANI et al. GOLDMAN et al. 1967, identified three ethylmethylpyrazines, trimethylpyrazine and two isomers of dimethylpyrazine. STOFFELSMAN et al. 1968 added tetramethylpyrazine and ethyltrimethylpyrazine to the list. BONDAROVICH et al. 1967, reported 2,3-diethyl-5-methylpyrazine as a coffee volatile and FRIEDEL et al., 1971, increased the list with eight new pyrazines. Table 2 summarizes research.

TABLE 2a
PYRAZINES AND PYRIDINES IDENTIFIED IN THE AROMA OF COFFEE

A) PYRAZINES	DIETHYL-2,5-PYRAZINE
PYRAZINE	DIETHYL-2,6-PYRAZINE
METHYLPYRAZINE	ISOBUTYL-2-METHYL-3-PYRAZINE
DIMETHYL-2,5-PYRAZINE	ETHYL-2-DIMETHYL-3,5-PYRAZINE
DIMETHYL-2,6-PYRAZINE	ETHYL-3-DIMETHYL-2,5-PYRAZINE
ETHYLPYRAZINE	VINYLPYRAZINE
PROPYLPYRAZINE	METHYL-2-VINYL-5-PYRAZINE
TRIMETHYL-2,3,5-PYRAZINE	METHYL-2-VINYL-6-PYRAZINE
ETHYL-2-METHYL-3-PYRAZINE	B) PYRIDINES
ETHYL-2-METHYL-5-PYRAZINE	PYRIDINE
ETHYL-2-METHYL-6-PYRAZINE	α -PICOLINE
METHYL-2-ISOPROPYL-5-PYRAZINE	β -PICOLINE
METHYL-2-PROPYL-6-PYRAZINE	β -ETHYLPYRIDINE

GOLDMAN, et al., HELVETICA CHIMICA ACTA 50, 694-704 (1967)

TABLE 2b
PYRAZINES IDENTIFIED IN COFFEE VOLATILES

2,5-DIETHYLPYRAZINE
2,3-DIMETHYL-5-ETHYL PYRAZINE
2-METHYL-5-n-PROPYLPYRAZINE
2-ETHYL-6-VINYLPYRAZINE
2-ETHYL-3,5,6-TRIMETHYL PYRAZINE
2,5-DIETHYL-3-METHYLPYRAZINE
2-ETHYL-6-n-PROPYLPYRAZINE
TETRAMETHYLPYRAZINE
2-ISOBUTYL-3-METHOXYPYRAZINE
2,5-DIMETHYL-3-ISOBUTYL PYRAZINE
2-(2'-FORYL)-PYRAZINE

FRIEDEL et al., J. AG. FOOD CHEM 19, 530-2 (1971)

TABLE 2c
VOLATILE COMPOUNDS IDENTIFIED IN ROASTED COFFEE

PYRAZINE	N-PROPYLPYRAZINE
2-METHYLPYRAZINE	2,6-DIETHYLPYRAZINE
2,5-DIMETHYLPYRAZINE	2-VINYLPYRAZINE
2,6-DIMETHYLPYRAZINE	2,5-DIMETHYL-3-ETHYLPYRAZINE
2-ETHYLPYRAZINE	2,3-DIETHYL-5-METHYLPYRAZINE
2,3-DIMETHYLPYRAZINE	2,6-DIETHYL-3-METHYLPYRAZINE
2-ETHYL-6-METHYLPYRAZINE	2-METHYL-6-VINYLPYRAZINE
2-ETHYL-5-METHYLPYRAZINE	2-METHYL-5-VINYLPYRAZINE
2-ETHYL-3-METHYLPYRAZINE	2-(TRANS-1-PROPENYL)PYRAZINE
TRIMETHYLPYRAZINE	2-METHYL-6-(TRANS-1-PROPENYL)PYRAZINE
2-METHYL-5-ISOPROPYLPYRAZINE	2-METHYL-5-(TRANS-1-PROPENYL)PYRAZINE

BONDAROVICH, et al., J. AG. FOOD CHEM 15, 1093 (1967)

At this point if we return to the original objective of early investigators, to isolate a single compound or family of compounds, which is responsible for coffee aroma it is obvious that no single compound meets this criteria. Further, we realize that the concentration of an individual component of coffee aroma is important in the organoleptic evaluation of the product. This is strongly suggested by the work of BIGGERS, HILTON and GIAN TURCO, 1969. Research on the concentration of pyrazine, 2-methylpyrazine and dimethylpyrazine in a commercial brand of coffee indicates that these compounds are important aroma volatiles if we also consider the odor threshold values of these three compounds (KOEHLER, MASON and ODELL, 1971). The importance of other alkylpyrazines to the aroma and flavor of coffee has not been established. Table 3 shows the odor detection level of ten pyrazines in water and oil. This data was obtained at 25°C and should be quite different at the higher temperature at which coffee is served.

TABLE 3
ODOR DETECTION THRESHOLD LEVELS IN WATER AND MINERAL OIL

Compound	Concentration in Water (Micromolar)	Concentration in Oil (Micromolar)
2-Methylpyrazine	1122	282
2,5-Dimethylpyrazine	320	159
2,6-Dimethylpyrazine	501	71
2-Ethylpyrazine	200	159
2,3,5-Trimethylpyrazine	71	224
Monomethylmonethylpyrazine	4	7
2,3,5,6-Tetramethylpyrazine	71	282
2,5-Dimethyl-3-ethylpyrazine	316	180
2,6-Dimethyl-3-ethylpyrazine	112	178
2-n-pentylpyrazine	7	57

The pyrazine content of a commercial blend of coffee was determined (Table 4) but it should be recognized that it is the concentration in the brew which is significant. The dilution effect was not considered in this study. Research on odor threshold values for pyrazines adds to the basic information needed to establish the exact role of these compounds in coffee aroma. Pyrazines have been isolated from other foods: roasted cocoa

beans, VAN PRAAG et.al., 1968, peanuts MASON et.al., 1966, and many others. It does appear that 2-

methylpyrazine and dimethylpyrazine are involved in coffee and roasted peanut flavor.

TABLE 4

PYRAZINE CONTENT OF SOME ROASTED FOODS

	Pyrazine		2-Methylpyrazine		Dimethylpyrazine	
	μmoles/kg	mg/kg	μmoles/kg	mg/kg	μmoles/kg	mg/kg
Coffee	57	5	695	65	178	19
Coffee (2nd extraction)	ND		ND		ND	
Roasted Peanuts	ND		66	6	97	11
Roasted Peanuts (2nd extraction)	ND		ND		ND	
Potato Chips	ND		ND		1.6	0.2
Potato Chips (2nd extraction)	ND		ND		ND	

ND = Not Detected

One of the events occurring during the roasting of food products appears to be a reaction between amino acids and sugars which eventually leads to the formation of pyrazine compounds (DAVIDSON and WIGGINS, 1956; DAWES and EDWARDS, 1966; KOEHLER et.al., 1969). Sugar-ammonia reactions are important to ammoniated feed producers and coloring caramel manufacturers who are concerned with the formation of pyrazine and imidazole compounds in their products. (DAVIDSON and WIGGINS, 1956). Considering the commercial interest in sugar-amine reactions, it is important to establish the factors affecting the formation of pyrazine compounds in sugar-amine systems. This type of study has been used to establish factors affecting the formation of other volatile food flavor components. A route of formation was proposed by WANG et.al., (1969) and by KOEHLER et.al. 1969.

Recently RIZZI, 1972, has presented a detailed route of pyrazine formation. Further research is needed to isolation of proposed intermediates and the conversion of these compounds to pyrazines. The well established conversion of sugars and amino acids to pyrazines at elevated temperatures has been the basis for several studies using model systems as discussed by RIZZI.

Factor which affect the production of pyrazine compounds in sugar-amine acid model system have been partially defined (KOEHLER and ODELL, 1970). Temperature, time reactant ratio, and acid-base effects were determined for a model system containing varying concentrations of glucose and asparagine in a diethylene

glycowater system, Figures 1,2,3 and 4. The changes in yield and distribution of alkylpyrazine compounds produced by utilizing different nitrogen and carbonyl compounds were also investigated.

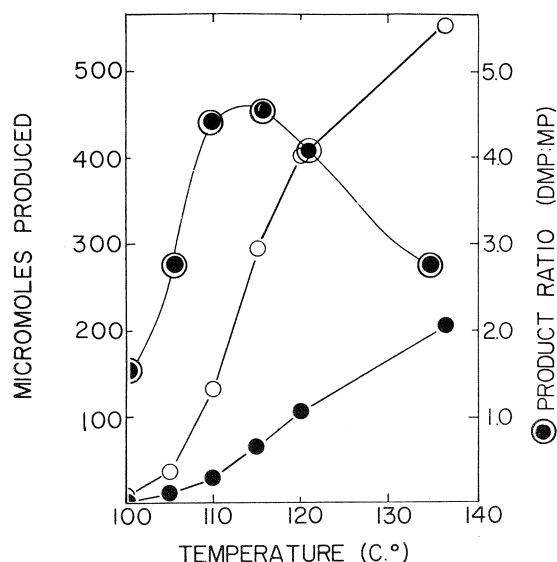


Figure 1. Temperature effect on pyrazine yield in a sugar-amino acid model system. O = Dimethylpyrazine; ● = methylpyrazine. 0.1 mol each of D-glucose and L-asparagine; time = 24 hr; solvent = 200 ml diethylene glycol plus 20 ml H₂O

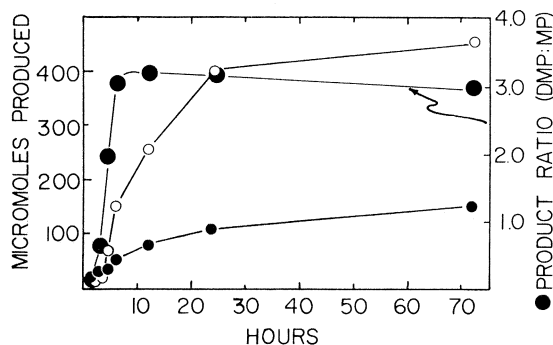


Figure 2. Methylpyrazine yields from the model system after various heating intervals. \circ = Dimethylpyrazine; \bullet = 2-methylpyrazine; \circ = DMP/MP ratio. 0.1 mol each of D-glucose and L-asparagine; temperature = 120° C; solvent = 200 ml diethylene glycol plus 20 ml H₂O

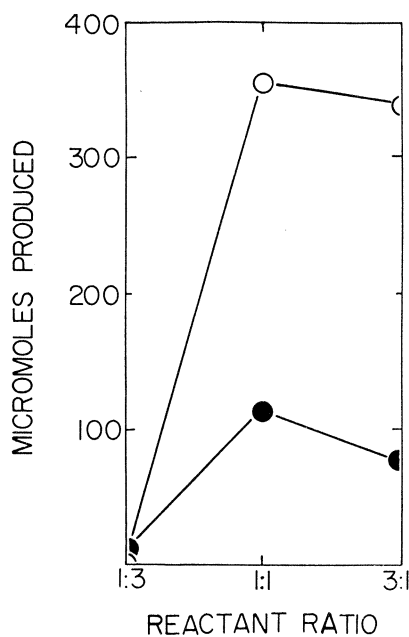


Figure 3. Effect of the asparagine: glucose reactant ratio on the yield of pyrazines in the sugar-amino acid model system. \circ = Dimethylpyrazine; \bullet = 2-methylpyrazine; temperature = 120° C; time = 24 hr; solvent = 200 ml diethylene glycol plus 20 ml H₂O

The effect of increasing temperature on the formation of methyl and dimethylpyrazine is shown in Figure 1 of the following page. Figure 2 shows that this model system, at 120°C, the formation of methyl and dimethylpyrazine is essentially complete after 24 hours. There is an effect of amino acid to sugar ratio but this data is limited and

should be investigated further. Basic conditions favor the formation of pyrazines shown in Fig. 4.

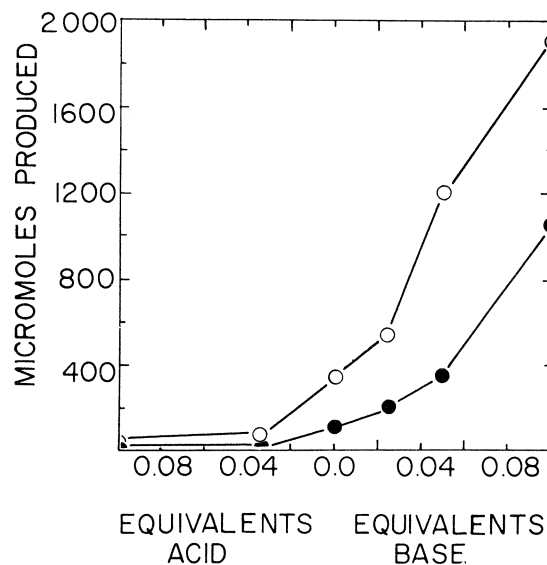


Figure 4. Acid-base effects on pyrazine production in the sugar-amino acid model system. \circ = Dimethylpyrazine; \bullet = 2-methylpyrazine. 0.1 mol each of D-glucose and L-asparagine; temperature = 120° C, time = 24 hr; solvent = 200 ml diethylene glycol plus 20 ml H₂O

KOEHLER et al., 1969, using ¹⁴C labeled sugars and amino acids, concluded that only the nitrogen of pyrazines is from the amino acid and the pyrazine carbons are from sugars. This is supported by the pyrazine yields obtained in a model system. As various sugars are heated with amino acids the ratio of products vary (Table 5) Fructose is the better reactant in the formation of methyl and dimethylpyrazine.

TABLE 5

METHYLPYRAZINE YIELD FROM REACTION OF ASPARAGINE WITH VARIOUS SUGARS IN THE MODEL SYSTEM			
Carbon Source	Methylpyrazine (μmol) ^a	Dimethylpyrazine (μmol) ^a	DMP/MP
Glucose	110	402	3.7
Fructose	137	1142	8.4
Sucrose	85	166	2.0
Arabinose	94	48	0.5

^aμmol/220 ml of reaction mixture, 0.1 mole of L-asparagine and the indicated sugar, solvent = 200 ml diethylene glycol plus 20 ml H₂O, 120°C for 24 hr.

In a similar manner the nitrogen source and other carbon sources were varied and the results by KOEHLER et al., 1969. This use of a model system gives us a scientific approach to the definition of flavor precursors. For instance, free glucosamine serves as a reactant in a pyrolysis reaction to form pyrazine, methylpyrazine and dimethylpyrazine.

Recently WANG and ODELL, 1973, reported pyrazines are obtained by heating hydroxyamino compounds such as serine. These results are shown in Table 6. WANG included glucosamine as one of his reactants and KOEHLER's observation was confirmed.

TABLE 6
PYRAZINE COMPOUNDS PRODUCED FROM THERMAL TREATMENT
OF SOME AMINO-HYDROXY COMPOUNDS

Compound ^a	Serine ^b	Threonine ^b	Ethanolamine ^b	Glucosamine ^b	4-Amino-3-Hydroxy Butyric acid ^b	Alanylserine ^b
Pyrazine	L		VL	S		M
2-Methylpyrazine	M	S	L	VL		M
2,5-Dimethylpyrazine		VL	S	L	L	
2-Ethylpyrazine	VL		M			L
2,3-Dimethylpyrazine	S			M		
2-Ethyl-6-methylpyrazine	S					M
2-Ethyl-5-methylpyrazine				S		
Trimethylpyrazine		L		M	S	
2,6-Diethylpyrazine	M					L
2,5-Dimethyl-3-ethylpyrazine	S	L	M		M	

^aIdentified by gc-ms. ^bSize of peaks was roughly estimated: VS = very small; S = small; M = medium; L = large; VL = very large.

From this work the hydroxy amino compounds can serve as pyrazine precursors. The reports by GIANTURCO et al., 1966; VIANI et al., 1965 and AECHSTEIN and STAUDINGER, 1929, on the presence of α -Diketones should be noted, as in the presence of ammonia, pyrazines could be formed. Finally, the interesting properties of dihydropyrazines, JUNEJA and ODELL, 1973, indicates this proposed pyrazine intermediate may also serve as flavor constituent. These very reactive compounds have not been observed in the basic fraction of food volatiles but their existence is possible.

In summary, volatile pyrazine compounds are important flavor compounds of coffee and many foods. They are formed during the roasting process from aminohydroxy compounds and by combinations of sugars and amino acids. Roasting temperature, time, precursor concentrations, acid or base content of the food are important factors in the formation of pyrazines. Further research is needed to define the route of formation of specific pyrazines as this is the basis of scientific control of typical good flavor and aroma of coffee.

REFERENCES

- BONDAROVICH H.A., FRIEDEL P., KRAMPL V., RENNER J.A., SHEPHARD F.W., GIANTURCO M.A. J. Agr. Food Chem., 15, 1093 (1967).
- GIANTURCO M.A., 1967. Coffee Flavor in "The Chemistry and Physiology of Flavors; H.W.Schultz E.A. Day, L.M. Libby, Eds. AVI Publishing Co. Westport, Conn., pp.431-449.
- GIANTURCO M.A. FRIEDEL P., Tetrahedron, 19, 2039 (1963).
- GIANTURCO M.A., GIAMMARINO A.S. FRIEDEL P., Nature (London), 210, 1358 (1966).
- GIANTURCO M.A. FRIEDEL P. GIAMMARINO A.S., Tetrahedron, 20, 1763 (1964).
- GIANTURCO M.A., GIAMMARINO A.S. FRIEDEL P., FLANAGAN V., Tetrahedron, 20, 2951, (1964).
- FRIEDEL P., KRAMPL V., RADFORD T. RENNER J.A., SHEPHARD F.W. and GIANTURCO M.A. J. Agr. Food Chem. 19, 530-2 (1971).
- BIGGERS R.E., HILTON J.J., GIANTURCO M.A., J. Chromatogr. Sci. 7, 453 (1969).
- DAWES I.W., EDWARDS R.A., Chem. Ind. (London), 1966, p. 2203.
- MASON M.E., JOHNSON B., HAMMING M. J. Agr. Food Chem., 14, 454 (1966).
- STOFFELSMAN J., SIPMA G., KETTENES D.K. PYPHER J., J. Agr. Food Chm. 16, 1000 (1968)
- REICHSTEIN T., STAUDINGER H., Brit Patent 246,454 (192a).
- REICHSTEIN T., STAUDINGER H., Brit. Patent 260,960 (192b).
- VIANI R., MUEGLER-CHAVAN F., REYMOND D., EGLI R.H., Helv. Chim Acta, 48, 1809 (1965).
- GOLDMAN I.M., SEIBL J., FLAMENT I., GAU TSCHI F., WINTER M., WILLHAM B. STOLL M. Helv. Chim. Acta. 50, 694 (1967).
- KOEHLER P.E. MASON M.E., ODELL G.V., Jour. Food Sci., 36, 816 (1971).
- VAN PRAAG M., STEIN H.S. TIBBETTS M. S. J. Agr. Food Chem. 16, 1005 (1968).
- DAVIDSON B.K., WIGGINS L.F. Chem. Ind. (London), 37, 982 (1956).
- KOEHLER P.E. MASON M.E., NEWELL J.A., J. Agr. Food Chem. 17, 393 (1969).
- WANG P.S., KATO H., FUJIMAKI M., Agr. Biol. Chem. (Japan) 33, 1775 (1969).
- RIZZI G.P., J. Agr. Food Chm. 20, 1081 (1972)
- KOEHLER P.E., ODELL G.V., J. Agr. Food. Chem., 18, 895 (1970).
- WANG P.S., ODELL G.V., J. Agr. Food. Chem 21, 868 (1973).
- JUNEJA P., ODELL G.V., Unpublished Data (submitted to J. Organic Chem. Oct. 1973)

ODELL G.V. Le rôle des pyrazines dans la flaveur du café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Ca

fés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

L'identification et la détermination des composés de la fraction basique des volatiles du café torréfié, indiquent que les alcoylpyrazines sont des composés importants du complexe d'arôme. Les précurseurs des pyrazines, tels les acides aminés libres et les sucres, se transforment par pyrolyse, pendant la torrefaction, dans ces composés actifs de la flaveur. On a défini les facteurs qui influencent la formation des pyrazines et on a proposé des mécanismes pour leur formation. Depuis qu'il est permis d'ajouter des précurseurs des pyrazines et des pyrazines à certains aliments, il est important d'étudier ces composés. On discute la formation des pyrazines à partir des composés hydroxyaminés, tels la serine, threonine et glucosamine. On a proposé le rôle possible des dihydropyrazines comme agents de la flaveur. On peut tâcher de le connaître au moyen de nouveaux agents de rétention.

O DELL G.V. El papel de los compuestos de la pirazina en el sabor del café. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

La identificación y la determinación de los compuestos de la fracción básica de los volátiles del café torrefacado, indican que las alquilpirazinas son compuestos importantes del complejo del aroma del café. Los precursores de las pirazinas, tales como los aminoácidos libres y los azúcares, se transforman por medio de pirólisis durante la torrefacción, en compuestos activos del sabor. Se definieron los factores que influyen en la transformación de las pirazinas y se han propuesto mecanismos para su formación. Ya que es permitido añadir los precursores de las pirazinas y las pirazinas a ciertos alimentos es importante estudiar esos compuestos. Se discute la formación de las pirazinas a partir de los compuestos hidroxilaminados, tales como la serina, la treonina y la glucosamina. Se ha propuesto el posible papel de las dihidropirazinas como agentes del sabor, y puede ser examinado con agentes nuevos de retención.

O DELL G.V. The role of pyrazines compounds in the flavor of coffee. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Identification and quantitative estimation of compounds in the basic fraction of roasted coffee volatiles indicates that the alkylpyrazines are major contributors to the coffee aroma complex. Pyrazine precursors such as free amino acids and sugars, are converted by pyrolysis during roasting to these active flavor components. Factors which affect pyrazine formation have been defined and a mechanism of formation has been proposed. Since the addition of pyrazine precursors and pyrazines to certain foodstuffs is an acceptable process this class of flavor compounds requires further study. The formation of pyrazines from hydroxy-amino compounds such as serine, threonine and glucosamine will be discussed. The possible role of dihydropyrazines as flavor compo

nents has been proposed and can now be tested with new trapping agents.

O DELL G.V. Die Rolle der Pyrazin-Verbindungen im Kaffeearoma und Geschmack. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Die Bestimmung der Verbindungen der Grundfraktion der flüchtigen Stoffe des gerösteten Kaffees, zeigt dass die Alkylpyrazine wichtige Komponenten des Kaffee Aromakomplexes sind. Die Vorläufer der Pyrazine, wie z.B. die Aminosäuren, und Zucker, verwandeln sich durch die Pyrolyse während der Röstung, in aktive Verbindungen des Aroma und des Geschmacks. Die Faktoren welche die Verwandlung der Pyrazine beeinflussen wurden bestimmt und es wurde ein Mechanismus für ihre Bildung vorgeschlagen. Da es erlaubt ist, die Vorläufer der Pyrazine und die Pyrazine in gewissen Nahrungsmitteln beizufügen, ist es wichtig diese Verbindungen zu studieren. Die Verbindung der Pyrazine von den Hydroxyaminen, wie z.B. Serin, Threonin und Glucosamin, wird diskutiert. Die mögliche Rolle der Dihydropyrazine als Geschmacksagenten im Kaffee wird vorgeschlagen und kann nun durch neue Retentionsagenten untersucht werden.

DISCUSSION

H.N. GRAHAM: Is there a significant pyrazine content in green coffee?

G.V. O DELL: No, not that I know of. The only green food stuff that I know of the content of pyrazine is the California green bell pepper, of the sweet bell pepper and this is biosynthesized.

O. VITZTHUM: Did you find dihydropyrazines in roasted coffee? Do you have experiences with gas chromatographic separations of these compounds? We have found that some of them were decomposing on the column.

G.V. O DELL: No, we did not find dihydropyrazines because one of the reasons is that the trapping agents I do not say that, but one way you could never find it, is the fact that dihydropyrazines are unstable in acid. Dr. Gianturco pointed this out that you can not isolate dihydropyrazines using the pyrazine techniques. I had another slide showing you the trapping agents, which are to be used to isolate dihydropyrazines from the volatiles, but at this point no dihydropyrazines have been isolated in other laboratories and none are reported from roasted foods. You can separate pyrazines from dihydropyrazines and obtain peaks, but I think you have trouble in the preparative work and as you say the compounds are changed in the gas chromatograph. They are very sensitive and very reactive molecules.

G.W. SANDERSON: I recently heard a very interesting paper given by Dr. Keith Murray of CSIRO, Australia in which he stated the alkoxy pyrazines are very impor

tant flavor substances in some vegetables, such as peas and that their pyrazines are biosynthesized. In contrast Dr. Murray stated that the pyrazines found in roasted foods are all alkylpyrazines. Do you know of any exceptions to Dr. Murray statements?

G.V. ODELL : I agree with the report because it is a fact that the alkoxyprazines of the green bell pepper is the active flavor constituent, it is the thing that gives part of the flavor characteristic. But I do not know of any alkoxyprazines.

EAST AFRICAN MILD ARABICA COFFEE
QUALITY CHARACTERISTICS ASSOCIATED WITH GREEN BEAN COFFEE VOLATILES
PART I: DIMETHYL SULPHIDE

A. Gibson
East African Industrial Research Organisation
P.O. Box 30650, NAIROBI, Kenya



Alan Gibson

A previous reference has been made (1,2) to the high correlation which exists between the raw appearance quality assessment, and the overall quality of the East African Mild Arabica coffees.

In this same reference (1), a hypothesis was formulated which endeavoured to explain the formation of desirable raw bean colours versus undesirable raw bean colours.

The major difficulty in this hypothesis was to explain the formation of the desirable blue pigmentation, instead of the more normal green pigmentation. Two distinct hybrid species of mild Arabica coffee were known to differ consistently in their raw appearance. One species, N.39, always produced a bluish colour, whilst the other KP.162, had a consistent lack of this desirable characteristic. Experimental observations suggested that one major difference between these hybrid species was to be found in the volatile green bean fraction. Oxidative dehydration of the volatile constituents from N.39

coffee gave a volatile product which was capable of generating a bluish colour in the KP. 162 coffee. Crude though this observation may be, it sufficed to show a difference within the volatile constituents, since the volatiles from KP.162 coffee, even after oxidative dehydration, did not give a product capable of generating a bluish colour with KP. 162 coffee.

Methods were sought to isolate the differing volatile fractions, and to identify the nature of any constituents which showed any appreciable difference between the volatiles of N.39 and KP.162 coffees.

A considerable amount of work has already been carried out, (3,13) for the separation and identification of coffee volatiles. Much of this work has concentrated on the aroma constituents of roast coffee, and only to a lesser extent on green coffee volatile constituents.

Of the numerous methods reported for sampling, many are excluded, on the grounds that the formation of chemical artifacts by these methods cannot be ignored. In particular, the methods involving expressing of coffee

oil, followed by vacuum distillation, or solvent extraction, whilst being justifiable for roast coffee, cannot be used for green coffee.

Similarly, the method of trapping involving continuous recycling of head space volatiles through a series of cooling traps (3), was found to be unsuitable for quantitative work, but adequate for qualitative work.

Ideally, it would be necessary to analyse the volatiles from the green coffee, in the same ratios of dilution as their natural occurrence.

The only method which fulfills these requirements is a sampling technique of head space volatiles, in an inert atmosphere.

EXPERIMENTAL

Raw Material

Samples of coffee examined at E.A.I.R.O. were of three major types :

- a. Samples of green bean coffee supplied by the trade liquorers.
- b. Samples of dry parchment coffee, fully processed by the supplier of the coffee sample.
- c. Samples of coffee cherry which were processed by a standard regime at the E.A.I.R.O.

In all cases, the samples were converted to the green bean form, where necessary, shortly before submission for analysis.

Sampling regime for analysis of Green Bean Volatiles

The method selected as being least likely to give rise to any chemical artifacts was a system based upon a head space analysis procedure.

Samples of green coffee at 10% moisture were ground to a standard 20 mesh, by use of a conventional laboratory Wiley Mill. The ground samples (20g) were then within penicillin phials (50ml), by use of Mininert teflon sampling valves (Valve No. HV-6 Precision Sampling Corp.)

All operations of grinding and subsequent sealing were carried out in an atmosphere of oxygen free nitrogen within the confines of a suitable flexible glove-box. Failure to completely remove all oxygen from the head space above the ground coffee sample, leads to the presence of volatile artifacts, presumably caused by oxidative changes.

Prior to being subjected to gas chromatographic separation of head space volatiles, each sample phial was

- a. injected with 2 μ l., of either toluene or undeca-

- b. ne, to act as internal reference standard, and allowed to equilibrate at 20°C for a period of 24 hours.

Gas Chromatographic conditions

Instrument : Pye Unicam 104, equipped with heated dual F.I.D. Peak areas quantified by Kent Chromalog digital integrator.

Column: All glass, 9' packed with 25% Carbowax 20M on acid-washed, DMCS treated, 80-100 mesh Chromosorb P.

Carrier gas : Argon, 30ml/min, saturated with water vapour.

Detector gases : a) 40ml/min. of 75% H₂:25% N₂ mixture
b) 120 ml/min. O₂

Oven Temperature : 80°C Isothermal

Detector Temperature: 250°C

Sampling Device : 0 - 5 ml. gas syringe (pressure Lok Series 'B', Precision Sampling Corp.)

Sample Size : 5 ml. at 20°C

Separated peaks were identified by a combination of retention volumes against known standards, selective chemical reactivity, U.V. and I.R.

Types of Coffee Sample Submitted to G.L.C. Head Space Analysis

- a. Samples of N. 39 and KP. 162 clonal coffees, originating from identical geographical locations and processed under identical conditions, were analysed to identify any major qualitative or quantitative differences in green bean volatiles.
- b. Samples of identical hybrid origin, were obtained from differing geographical locations to ascertain if any variations occurred within the pattern of volatile constituents, which could be ascribed to differing climatic conditions.
- c. Samples provided by the Mild Coffee Trade liquorers having predetermined organoleptic properties, were analysed to determine if the variations in concentration of any particular volatile constituent showed correlations with any single reported organoleptic property.

RESULTS

The compounds which were separated and tentatively identified, agreed closely with results of previous workers, who had carried out similar work on South and Central American coffees (4).

Although the results were qualitatively very similar, wide differences were noted in the quantitative amounts of certain constituents. When checks were carried out to see if these variations might be due to variations in sampling technique, it was found that repetitive samplings gave a very high order of reproducibility within limits of $\pm 1\%$ accuracy.

The major components identified in the N.39 and KP. 162 coffees from Lyamungu, are shown in order of increasing retention volume in Table 1.

COMPOUND	Colombian	N.39*	KP.162*
Hydrogene sulphide	0.50	0.95	0.30
Isoprene	-	0.30	0.15
Methyl mercaptan	0.26	0.25	0.15
Acetaldehyde	3.97	0.10	0.20
Dimethyl sulphide	1.05	8.20	1.20
Methyl formate	-	-	-
Furan	0.03	0.03	0.03
Propionaldehyde	0.08	0.04	0.04
Isobutyraldehyde	1.10	0.10	0.15
Acetone	4.02	1.55	2.05
Methyl furan	-	0.05	0.05
Butyraldehyde	0.03	-	-
Methyl ethyl ketone	1.10	0.56	0.65
Isovaleraldehyde	1.57	0.30	0.30
Methanol	7.41	5.20	4.80
Diacetyl	0.27	0.27	0.25
Ethanol	0.65	0.80	0.65

* Clonal coffee, Lyamungu, Tanzania

The numerical values are expressed against an internal reference standard of toluene as : Toluene equivalents, $\mu\text{g}/\text{G}$.

Table 1.

Results are also given, for comparison, of a sample of Colombian coffee previously reported in the literature (4).

In the case of the N.39 and KP. 162 coffees, the values given are the averages of five repetitive samplings at six hour intervals, from four sub-samples of each coffee.

It is apparent from Table 1 that whilst the coffees analysed show close qualitative similarities, they also showed significant quantitative differences.

CONCENTRATION OF CARBONYL COMPOUNDS

Both East African coffees differed from the sample of Colombian coffee, in containing much smaller amounts of carbonyl compounds. In particular, the lower aldehydes are present in far smaller amounts in East African Mild Arabica coffees in general, than are found in Colombian coffees. The most likely explanation for this general observation appears to lie in the inherent differences found in processing conditions carried out in the two areas.

In particular the two stage fermentation normally carried out in East Africa can be shown to be one of the major influences in reducing acetaldehyde concentrations.

CONCENTRATION OF DIMETHYL SULPHIDE

The quantity of dimethyl sulphide appears to differ widely in the three samples of coffee analysed, and is the only observable major constituent showing any marked difference between the two East African coffees.

The differences in dimethyl sulphide concentrations have been remarked upon by previous workers studying South and Central American coffees (Table 2).

COFFEE SOURCE	DIMETHYL SULPHIDE CONC ^N *
Past crop, Colombia	1.05
Medellin, Armenia	3.54
Central America	0.55
Santos, Brazil	0.50

* Values given by J.W. RHOADES (4)

Table 2.

Of perhaps greater significance was the observation that the same hybrid species of coffee should give quite widely different values, when grown in different geographical locations. (Table 3)

COFFEE SOURCE	DIMETHYL SULPHIDE CONC ^N
N.39 Lyamungu, Tanzania	8.20
N.39 Tatu, Kenya	2.50
N.39 Southern Highlands, Tanzania.	1.65

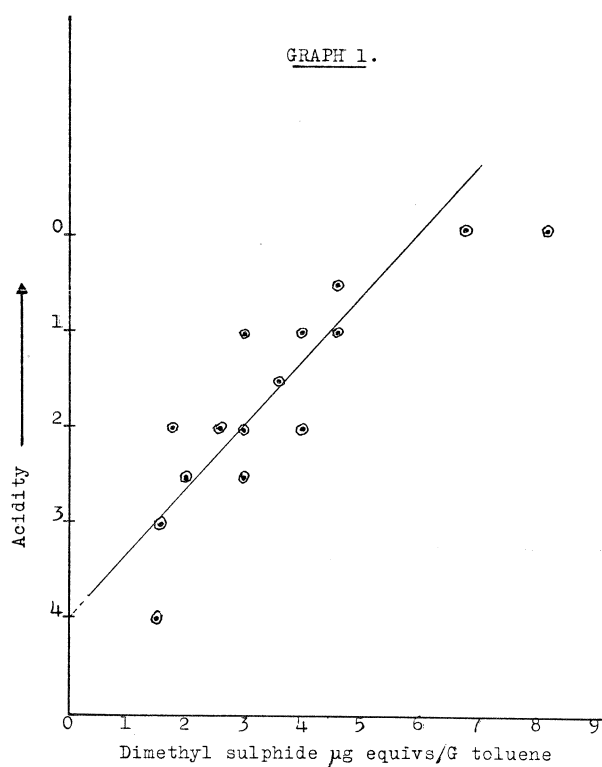
All concentrations are expressed in : Toluene equivalents $\mu\text{g}/\text{G}$

Table 3.

Samples supplied by the Mild Coffee Trade Association of East Africa likewise gave an appreciable range of dimethyl sulphide concentrations varying from 1,25 μg equivs to 4,50 μg equivs.

These values correlated very well with the reported values for "acidity" supplied by the Mild Coffee Trade Association. In the samples provided, acidity values ranged from "lacking" to "medium", whilst the N.39 coffee from Lyamungu, with a dimethyl sulphide concentration of 8.20 μg equivs., was reported as having "pointed" acidity - the highest classification.

The results obtained are shown in Graph 1, where an assumption has been made that the liquorer description of acidity follow a linear scale.



Acidity Key.

- 0 ---- Pointed
- 1 ---- Medium
- 2 ---- Fair to Good
- 3 ---- Light
- 4 ---- Lacking

DISCUSSION

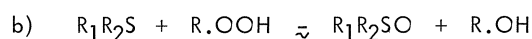
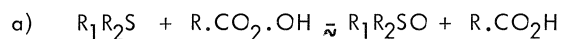
The observation that N.39 coffee of marked blue appearance only differs from KP.162 coffee and its volatile constituents, by the marked higher proportion of dimethyl sulphide, leads to considerable difficulties in the interpretation of this result.

It has been expected that the chemical nature of the constituent showing differences in concentration between N.39 and KP.162 would have given rise to an acidic material on oxidative dehydration.

One possible clue may be derived from recent work on the mechanistic of the anti-oxidant properties of the dialkyl sulphides.

These anti-oxidant properties are well known and could easily explain the observation at E.A.I.R.O., that coffees with high dimethyl sulphide concentrations store under ventilated conditions, considerably better than coffees with low dimethyl sulphide concentration.

It was assumed (14) that the anti-oxidant properties were due to a reaction between dialkyl sulphides and any hydroperoxides which tend to form, by the action of peroxides on lipids.



More recently it has been shown by BATEMAN (15,16) and KOELWIJN (17) that the most important contribution to the total antioxidant effect of dialkyl sulphides comes from the sulphoxides derived from them.

It is known that this is due in part to the formation of unstable sulphenic acid ($R.SOH$) on thermal decomposition of sulphoxides, and partially due to sulphur containing acids produced by further oxidation of dialkyl sulphoxides in the presence of hydroperoxides.

The ability of dimethyl sulphide to give rise to strongly acidic components, under suitable oxidative conditions, is therefore quite feasible.

Attempts to show the presence of such compounds have, so far, not met a great deal of success.

If oxidation does give rise eventually to acidic compounds, an intermediate must be dimethyl sulphoxide by the initial reaction of dimethyl sulphide and hydroperoxides.

Attempts to detect the presence of this compound in green coffee have not proved to be conclusive. A serious limitation is encountered, because of the relatively low volatility of dimethyl sulphoxide, particularly within the relatively polar environment of the coffee bean tissue.

Polar solvent extractions of the green bean tissue provided residues showing a peak of identical retention time as authentic dimethyl sulphoxide, but only at the very extreme ranges of detector signal amplification; this does not allow for an unequivocal answer to the presence or otherwise of dimethyl sulphoxide.

The observed apparent correlation of dimethyl sulphide concentration with the reported acidity of the samples of green coffee, whilst being of considerable interest, does not necessarily show a causative relationship between "acidity" and dimethyl sulphide.

At the present time, insufficient samples have been analysed, to ascertain if this relationship holds with all samples of coffee, or if it is possible to obtain coffee samples with high acidity and low dimethyl sulphide concentrations and vice versa.

CONCLUSION

1. Different arabica hybrid species grown under identical geographical and cultural conditions will normally show considerable differences in dimethyl sulphide concentrations.
2. The same hybrid species grown under different geographical or cultural conditions show different concentrations of dimethyl sulphide.
Viz. Environmental control.
3. There appears to be a strong correlation between dimethyl sulphide concentration at the green bean stage, and the reported acidity of the roast coffee cup liquor.

REFERENCES

1. GIBSON A., Fifth International Colloquium on Coffee Chemistry, Lisbon, 1971.
2. WOOTON A.E., WORMER T., Statistical Analysis of out turn reports. C.R. 13. E.A.I.R.O.
3. RHOADES J.W., Food Research 23, 254 (1958)
4. RHOADES J.W., J. Agr. and Food Chem. 8, 136 (1960).
5. SULLIVAN J.H. et.al. 135th Meeting ACS, Division of Agricultural and Food Chemistry, 1959.
6. ZLATAKIS A., et.al., *ibid.*
7. ZLATAKIS A., et.al. Food Research, 25, 395 (1960)
8. GIANTURCO M.A., et.al. Nature 210, 1358 (1966).
9. GAUTSCHI F., et.al., J. Agr. Food Chem. 15, 15 (1967).
10. GOLDMAN I.M. et.al., Helv. Chim. Acta. 50, 694 (1967).
11. STOLL M., et.al., *ibid.* 50, 628 (1967).
12. FRIEDEL P., et.al., J. Agr. Food Chem. 19, 530 (1971).
13. MERRITT C., et.al., 4th Int. Symp. on Coffee Chemistry. 1969, 144
14. DENISON G.H. et.al., Ind. Eng. Chem., 37, 1102 (1945).
15. BARNARD D., et.al., J. Chem. Soc. (1961) 5339
16. BATEMAN L., et.al., *ibid.* (1962) 3570
17. KOELEWIJN (Miss) P., et.al., Rec. Trav. Chem. 91, 1275 (1972).

GIBSON A., Le café Arabica doux de l'Est. Caractéristiques de qualité associées aux composés volatiles de la

graine verte. Part I: Sulfure de Diméthyle. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Deux espèces hybrides de café Arabica doux diffèrent complètement de leurs apparences originales. L'une atteint toujours une couleur bleue tandis que l'autre n'a pas cette caractéristique désirable.

L'évidence expérimentale a suggéré que la différence plus grande entre ces deux hybrides se trouve dans la fraction volatile de la graine verte. L'analyse de l'espace de tête a montré la présence de quantité de sulfure de diméthyle très appréciables dans le café ayant une couleur bleue très prononcée et de l'absence du composé dans les autres espèces hybrides.

On présente des résultats pour démontrer que l'incidence de sulfure de diméthyle est contrôlée par un mécanisme génétique, mais peut être influencée par conditions géographiques, climatiques ou même de traitement.

On démontre qu'il existe une corrélation entre la concentration de sulfure de diméthyle et l'acidité du café torréfié. Des suggestions sont données sur l'association du sulfure de diméthyle, la couleur et l'acidité des graines vertes.

GIBSON A., El café Arabica suave del Este de Africa Características de la calidad asociadas con los compuestos volátiles del grano verde. Parte I: Sulfuro de Dimetilo. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Das especies híbridas de café Arabica suave son conocidas por diferir consistentemente de su apariencia original. Una especie produce siempre un color azulado, mientras que la otra carece de esa característica deseable.

La evidencia experimental sugiere que la mayor diferencia entre estas especies híbridas se encuentra en la fracción volátil del grano verde. El análisis del espacio de cabeza, utilizando la cromatografía de gases, mostró la presencia de grandes cantidades de sulfuro de dimetilo en el café con color azulado acentuado y una ausencia completa en las otras especies híbridas.

Se presentan resultados para demostrar que la incidencia del sulfuro de dimetilo es controlada por un mecanismo genético, el cual puede estar también influenciado por condiciones geográficas, climáticas o aún de procesamiento.

Se demuestra una correlación entre la concentración de sulfuro de dimetilo y la acidez del café tostado. Se dan sugerencias para la asociación del sulfuro de dimetilo, color y la acidez del grano verde.

GIBSON A., East African mild Arabica coffee. Quali

ty characteristics associated with green bean coffee varieties. Part I: Dimethyl Sulphide. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973

Two hybrid species of mild Arabica coffee were known to differ consistently in their raw appearance. One always produced a bluish colour whilst the other lacked this desirable characteristic.

Experimental evidence suggested that the major difference between these hybrid species lay in the volatile green bean fraction. Head space analysis, using gas chromatography, showed the presence of large quantities of dimethyl sulphide in the coffee having a pronounced blue colour, and a virtual absence in the other hybrid species.

Evidence is presented to show that the incidence of dimethyl sulphide is controlled primarily by a genetic mechanism, but also can be influenced by geographical, climatic, or even processing conditions.

A correlation is demonstrated between dimethyl sulphide concentration and the reported acidity of the roasted coffee. Suggestions are given for the association of dimethyl sulphide, raw bean colour and acidity.

GIBSON A., Der milde ostafrikanische Arabica Kaffee. Qualitätsmerkmale in Verbindung mit den flüchtigen Stoffen der grünen Kaffeebohnen. Teil I: Dimethyl Sulphide. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Zwei Hybridarten des milden Arabica Kaffees sind bekannt, da sie von ihrem rohen Zustand sehr abweichen. Die eine Art gibt immer eine bläuliche Farbe, während die Andere diese Eigenschaft nicht besitzt.

Versuchstatsachen schlagen vor, dass der Hauptunterschied zwischen diesen beiden Hybridarten bei der flüchtigen Fraktion der grünen Bohne liegt. "Head Space" Analyse, bei Anwendung des Gaschromatographie, zeigte das Vorhandensein von grossen Quantitäten Dimethyl Sulphides im Kaffee von stark blauer Farbe und eine vollkommene Abwesenheit in den anderen Hybridarten.

Es werden Resultate gegeben um zu zeigen, dass die Auswirkung des Dimethyl Sulphids hauptsächlich durch ein genetischer Mechanismus kontrolliert ist, kann aber auch durch geographische, klimatische oder auch durch Verfahrensbedingungen beeinflusst werden.

Man beweist, dass eine Korrelation zwischen der Kon-

zentration des Dimethyl Sulphides und des Säuregehalts des gerösteten Kaffees vorhanden ist.

Es werden Anregungen gegeben über die Verbindung von Dimethyl Sulphid, Farbe und Säuregehalt der grünen Kaffeebohnen.

DISCUSSION

H. VIANNA DE AMORIM: Mr. Gibson, did you find some correlation between colour and acidity? Or Dimethyl Sulphide?

A. GIBSON: I forgot to mention that the part from the high correlation that we had for the dimethyl sulphide concentration and acidity. There is also a correlation, not quite as tight but most certainly a positive correlation between this desirable blue colour and the dimethyl sulphide concentration. Normally a coffee with very high dimethyl sulphide concentration will always give you, with the East African sun drying conditions the blue colour.

R. LORA: Quería preguntar, si encontraron alguna relación entre compuesto y contenido de azufre de suelos de donde procedían esos café y los compuestos azufrados que nos está mostrando.

A. GIBSON: The answer to that question is that we are in the process of doing so at the moment. I can only give you the preliminary results. We did initially do the total sulphur content of the soil in the particular areas and as expected found no variation at all in the sulphur content of the two adjacent breeding plots of N. 39 and KP.162. But in the other areas where I was comparing the dimethyl sulphide concentration of N.39 coffee in different geographical areas. Initially we did not find very much difference in the total sulphur concentration in the soil. However, what we have since been doing, is to split the sulphur concentration in the soil into what I would call, available sulphur organic compounds and the inorganic sulphur and preliminary results, that is all I can say at the moment, indicate that again the areas where for particular hybrid species you expect to get a high dimethyl sulphide concentration, do give a high available organic sulphur concentration. It may be of interest, I think someone of you read about this, that very recent work on mobility of sulphur from the oceans of the world to the lands of the world which was thought to be caused by hydrogen sulphide it was primarily caused by dimethyl sulphide. Now one of the things we want to do is to find whether the dimethyl sulphide is partial available for absorption directly from the soil.

EAST AFRICAN MILD ARABICA COFFEE

QUALITY CHARACTERISTICS ASSOCIATED WITH GREEN BEAN COFFEE VOLATILES

PART II : SOLAI FLAVOUR

A. Gibson

**East African Industrial Research Organisation
P.O. Box 30650, NAIROBI, Kenya**

In East Africa the cup liquor characteristics are moderately well defined as regards "acidity", and "body" but a major problem arises, when liquorers assess the flavour characteristics of the coffee brew. Currently, the trade liquorers in East Africa award a value on a numerical scale for the flavour qualities of any particular coffee brew (Figure 1).

coffee is normally found within the lower half of the flavour quality table by virtue of some definite off-flavour.

Whilst the East African coffee liquorers go to great lengths to attempt subjective descriptions of defective flavours (Figure 2), they very rarely attempt to describe flavours which they consider to be desirable.

FIGURE 1

<u>LIQUOR QUALITY</u>		
<u>ACIDITY</u>	<u>BODY</u>	<u>FLAVOUR</u>
0 - Pointed	0 - Full	0 - Fine
1 - Medium	1 - Medium	1 - Good to Fine
2 - Fair to good	2 - Light Medium	2 - Good
3 - Light	3 - Light	3 - Fair to Good
4 - Lacking	4 - Lacking	4 - F.A.Q.
		5 - Poor to Fair
		6 - Poor

These subjective values, assigned to flavour, are meaningless from a scientific viewpoint, since several mild arabica coffees, may be assigned a flavour quality of say, "Good to Fine", and in practice, have completely differing flavour characteristics.

If the coffee is placed within the upper half of the flavour quality table, it normally means that the particular coffee possesses some form of desirable flavour characteristic to a greater or lesser degree. Conversely, a

FIGURE 2.

<u>LIQUOR OFF - FLAVOURS</u>		
Bitter	Fruity	Potato
Bricky	Grassy	Pulpy
Chemical	Green	Sour
Coarse	Harsh	Strong
Common	Musty	Unclassified
Earthy	Onion	Unclean/foul
Peasy	Over-fermented	Woody

On the rare occasions, when liquorers do attach a significant flavour description to a particular type of coffee it is only then that the scientist can attempt to find significant chemical differences which might explain the occurrence of that particular flavour.

One such flavour, amenable to study, is known in Kenya as "Solai" or "up-country" flavour.

A SUBJECTIVE DESCRIPTION OF SOLAI FLAVOUR

Solai flavour is variously described as being slightly fruit

y in character, or very slightly fermented in flavour.

It is not to be confused with the characteristic fruitiness or fermented flavour caused by bad processing conditions since these latter flavours are accompanied by a "coarse" or "common" flavour.

If excessive, the Solai flavour will approach in magnitude, the fruitiness or fermented flavour of badly processed coffee, but without the common or coarse overtones.

The liquorers description of Solai flavour suggested that this "fruity" characteristic might be caused by volatile constituents in the roast coffee.

Since it has always been the contention of E.A.I.R.O. that all of the parameters governing the quality determining characteristics of roast coffee, are present in simplified form at the green bean stage. A study of the green bean volatiles of coffee from the Solai region of Kenya was initiated.

SAMPLING PROGRAMME

A. Qualitative Data

Samples of green coffee from the Solai area, were analysed for head space volatiles, to ascertain if any observable qualitative differences were apparent between the Solai coffees and the more usual Kenya coffees.

MEASUREMENT OF HEAD-SPACE VOLATILES OF SOLAI COFFEE

The method of sampling for head space volatiles, the gas chromatographic method of separation, and the methods employed for identifying the separated components were identical to the methods previously described in Part I.

Typical chromatograms of a Solai coffee and a Kiambu coffee are shown in Figure 3 and Figure 4, respectively. They show little qualitative difference, but a visually observable quantitative difference.

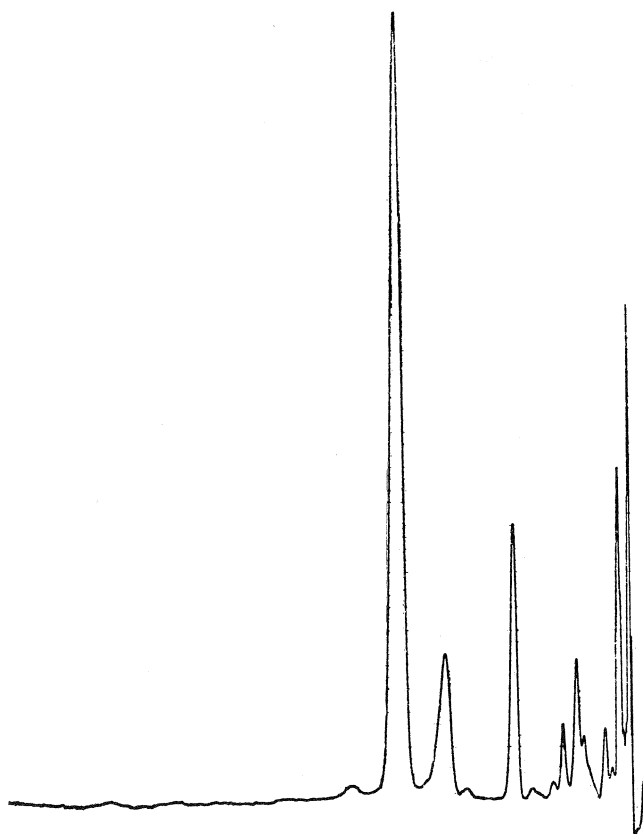


FIGURE 3
STATE 3. SOLAI.
Head-space volatiles. Solai fermentation, G.B.

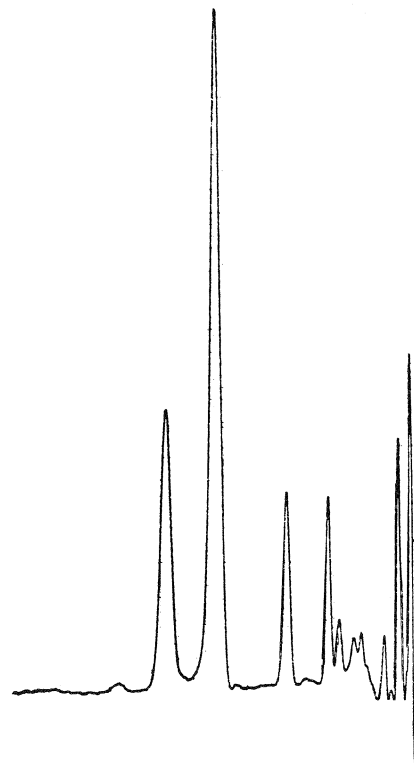


FIGURE 4
Lower-Kiambu Head-space volatiles.



FIGURE 5
STATE 3. SOLAI.
Head-space volatiles, Ultra-rapid fermentation, G.B.

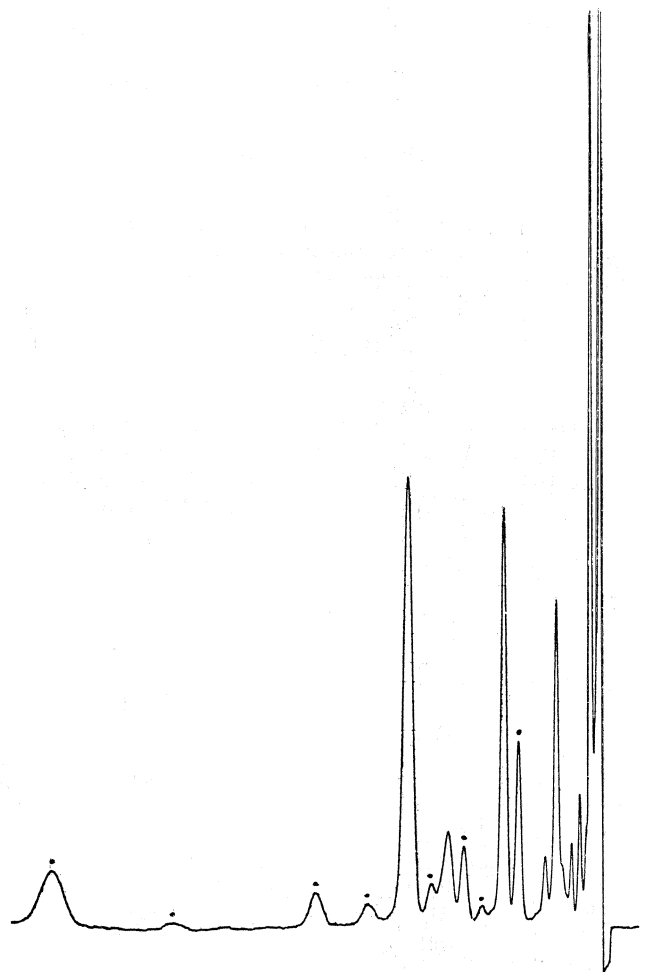


FIGURE 6
STATE 3. SOLAI.
Head-space volatiles, Whole bean.

In all coffees previously studied.

$$\frac{[\text{MeOH}]}{[\text{EtOH}]} > 1$$

In the Solai coffees, this order is apparently reversed such that :

$$\frac{[\text{EtOH}]}{[\text{MeOH}]} > 1$$

B. Quantitative Data acquired to identify the possible origins of high ethanol concentration

Coffee cherry from the Solai region was collected at a uniformly ripe mature state and submitted to the following processing conditions :

1. Differing types of fermentation

- a. Dry fermentation

- b. Two-stage fermentation
- c. Ultra-rapid enzymic fermentation
- d. Mechanical demucilaging

2.

Differing forms of drying

- a. Cherry dried intact ("buni")
- b. Solai sun-dried
- c. Nairobi sun-drying
- d. Mechanical drying

Replica experiments were carried out with coffee samples derived from estates distributed throughout the Solai locality, to study the possible effect of altitude within the area.

Similar replicate experiments were carried out on coffee from the nearest geographical zone, i.e. Nyeri and from Upper Kiambu, an appreciable distance from Solai but of approximately comparable altitude.

Quantitation of gas chromatographic peaks, was carried out in a similar manner to that described in Part I. by inclusion of toluene as internal reference standard.

LIQUORING REPORTS

All samples derived from the above experimental replicates were submitted for liquoring, with a request for an assessment of the magnitude of Solai flavour.

RESULTS

The determinations of ethanol and methanol concentrations were tabulated against the various treatments, for each particular sampling location. A typical example of such results is shown for Estate 3 of Solai in Table 1.

TABLE 1

ESTATE 3. (Altitude 6,400ft)

FERMENTATION TYPE	TYPE OF DRYING	[EtOH]	[EtOH] / [MeOH]
A	Buni	22.5	8.34
B	Solai, S.D.	22.1	10.01
B	Nairobi, S.D.	22.3	9.70
B	M.D.	22.3	9.30
C	Solai, S.D.	20.5	10.25
C	Nairobi, S.D.	20.6	9.83
C	M.D.	20.4	10.20
D	Solai, S.D.	21.5	9.80
D	Nairobi, S.D.	21.6	9.60
D	M.D.	21.4	10.20
E	Solai, S.D.	22.1	8.85
E	Nairobi, S.D.	22.0	8.80
E	M.D.	22.2	8.55

All concentrations are expressed as :
Toluene equivalents $\mu\text{g}/\text{G}$.
A - No fermentation
B - Dry fermentation
C - Two-stage fermentation
D - Ultra rapid enzymic fermentation
E - Mechanical removal of mucilage

S.D. - Sun dried

M.D. - Mechanically dried

Similar tabular results were obtained for the other estates in the Solai region showing that the method of processing of any particular Estates coffee has little effect on the overall $[\text{EtOH}] / [\text{MeOH}]$ ratio.

If, however, the ethanol and methanol concentrations are taken for a standardised method of processing viz. a two-stage fermentation followed by a estate drying, then appreciable differences are noted for each particular estate.

These results are summarised in Table 2, which show quite clearly that the ethanol concentration and the ethanol : methanol ratio increase with increasing altitude in the Solai region.

TABLE 2

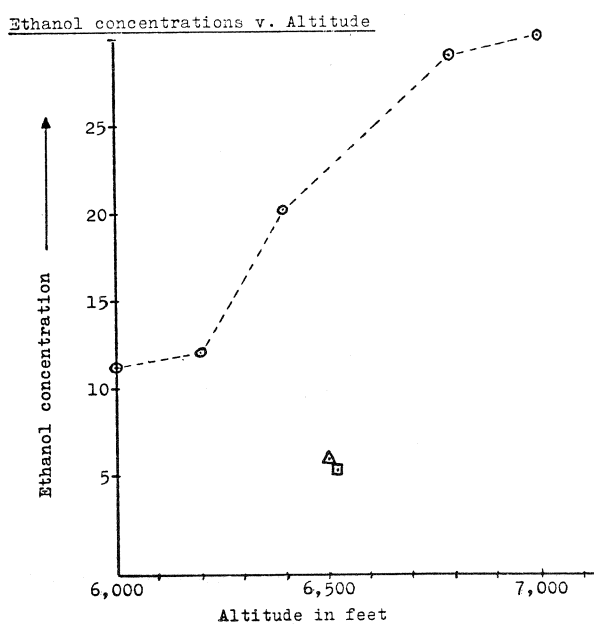
ETHANOL CONCENTRATIONS OF COFFEES GROWN AT DIFFERENT ALTITUDES

COFFEE SOURCE	ALTITUDE	[EtOH]	[EtOH] / [MeOH]
Estate 1, Solai	6,000 ft	12.2	5.55
.. 2, ..	6,200 ft	14.5	7.65
.. 3, ..	6,400 ft	20.5	10.25
.. 4, ..	6,800 ft	28.4	11.80
.. 5, ..	7,000 ft	29.7	13.50
Upper Kiambu	6,500 ft	6.8	1.70
Nyeri	6,500 ft	6.7	3.20

All concentrations are expressed as: Toluene equivalents $\mu\text{g}/\text{G}$.

The graphical representation of changing ethanol concentration with changing altitude is shown in Graph 1.

GRAPH 1.



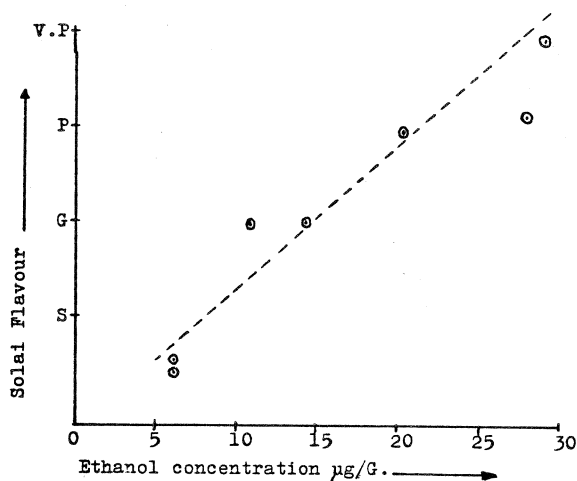
All concentrations are expressed as:-
Toluene equivalents $\mu\text{g}/\text{G}$.

- --- Solai Estates.
- △ --- Upper Kiambu.
- --- Nyeri.

Results obtained from the liquorers assessment of Solai flavour against ethanol concentrations are presented graphically in Graph 2.

GRAPH 2.

Solai Flavour v. Ethanol concentration.



Solai Flavour Key.

- S--- Slight
- G--- Good
- P--- Pronounced
- V.P.--- Very pronounced.

Unfortunately it was only possible to obtain subjective distinctions into four categories of Solai flavour character namely - slight, good, pronounced, very pronounced.

The overall pattern in Graph 2 suggests a high correlation of Solai flavour with ethanol concentration.

DISCUSSION OF RESULTS

The absence of any appreciable variations of ethanol concentration when the coffees are fermented in a wide variety of ways, shows conclusively that micro-organisms which are present in normal estate fermentation and might be expected to give a high ethanol concentration, are not in fact responsible for this phenomenon.

The presence of high concentrations of ethanol in "bunji" coffee lends still further weight to this supposition.

Similarly, the results show the maximum concentrations of ethanol are found under those conditions where the coffee does not come in contact with water.

Those fermentation conditions which employ water soaking give lower concentrations of ethanol, presumably by the leaching effect of the water.

It must be concluded that this high concentration of ethanol is present in the coffee beans prior to the commencement

of processing. The presence of only slight changes in ethanol concentration by varying the conditions of drying, is not therefore surprising.

It should be stressed that the same hybrid species of coffee are grown throughout the Solai area, and more over, are the same hybrid which are grown commercially throughout Kenya. The differences noted in ethanol concentrations for the Solai area, compared to similar areas elsewhere in Kenya cannot be accounted for by the presence of a different hybrid species of coffee.

The apparent influence of altitude on the concentrations of ethanol found in the Solai area is very difficult to account for. Coffee grown at similar altitudes in other parts of Kenya, shows only a slight increase over the normal ethanol concentrations. It is therefore much more likely that the climatic conditions in the area influence the formation of ethanol far more than a simple altitude factor.

The Solai area is indeed peculiar in its normal climatic pattern and in its geographical situation, lying as it does on the slopes of the Eastern Rift Valley escarpment. The close proximity of the geologically recently extinct Menengai crater is also known to influence the ambient temperatures in the Solai Area.

Of possibly greater significance, are the prevailing conditions in the area, compared to the soil conditions over the greater part of the remaining coffee growing areas of Kenya. The greatest influence is again probably exerted by the adjacent Menengai crater, which has deposited in past ages a considerable layer of pumice type dust and volcanic ash. This renders the soil in the Solai area much more porous than the red forest soils in which most of Kenya's coffee is grown.

The apparent correlation of high ethanol content with reported Solai flavour, could be explained as a flavour distinction caused by the differences in organoleptic character, between methyl and ethyl derivatives, formed under roasting conditions.

SUMMARY

1. The green coffee from the Solai region contains abnormally high concentrations of ethanol such that

$$\frac{[EtOH]}{[MeOH]} > 1$$

the relationship normally expected from head space analysis of other coffees is :

$$\frac{[MeOH]}{[EtOH]} > 1$$

2. This high ethanol concentration appears to give a

high correlation with the reported Solai flavour of the coffees samples.

3. The origins of this high ethanol concentrations appear to be governed at least partially by altitude but other factors, as yet unsolved also contribute.
4. It is not yet clear what contribution the ethanol makes during roasting, towards the formation of ethyl derivatives rather than the more usual methyl derivatives.

However, it would be expected that such ethyl derivatives would have differing organoleptic characteristics to the normal methyl derivatives.

ADDENDUM

These papers will have to be ended by striking a slightly discordant note.

Very recently, it became apparent that the method of sampling, described in the text of Part I and Part II, and used for the analysis of head space volatiles of green coffee, could no longer be considered to be satisfactory. It has been demonstrated, that the simple act of grinding green coffee whilst not giving rise to volatile artifacts, does rise to the loss of a considerable number of volatile originally present in the green bean tissue.

This is most easily described, by comparison of the head space chromatograms of green coffee from Estate 3 Solai. In one example the green beans were ground, as previously described, whilst the second chromatogram was obtained from the head space of the whole beans.

The peaks marked with a dot, disappear almost completely on grinding. The temperature of grinding has no influence upon the disappearance of the peaks and hence selective volatility cannot be invoked for their disappearance. The only remaining presumption, is that a series of chemical reactions is responsible for their removal during grinding.

In the short time available, gas chromatographic analysis have shown that the primary observations described in Part I "Dimethyl Sulphide" and Part II "Solai Flavour", are still valid.

Preliminary work has shown that most, if not all of these previously missed constituents, are thiols of straight and branched chain isomers up to C₅.

It is interesting to note that these compounds have been previously reported in roast coffee aroma, but, with the sole exception of methyl mercaptan never in green coffee volatiles.

Previously it had been assumed, that such a thio-com

pounds had been formed by pyrolyses involving the sulphur containing amino acids (Merritt C., (13)).

Their occurrence in green coffee, will require a reappraisal of the status of the organic sulphur compounds in green coffee, with special emphasis in innate quality characteristics.

GIBSON A., Part II: Arôme et goût du café de Solai. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

On a démontré au moyen de l'analyse des espaces de tête par chromatographie en phase gazeuse, que le café cultivé dans la région du Solai contient des quantités exceptionnelles d'éthanol et des quantités inhabituelles d'alcools supérieures.

On montre par des résultats que la teneur en éthanol est indépendante de la méthode de traitement, en fait elle est inhérente au café cultivé dans cette région.

On discute les facteurs qui déterminent la grande teneur en éthanol.

GIBSON A., Parte II : Aroma y sabor del café de Solai. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Se determinó por medio del análisis del espacio de cabeza por cromatografía de gases, que el café cultivado en la región de Solai contiene cantidades excepcionales de etanol y cantidades inhabituales de alcoholes superiores.

Se muestra por medio de resultado que el contenido en etanol es independiente del método de procesamiento, en efecto es una característica inherente del café cultivado en esta región.

Se discuten los factores que determinan este contenido superior en alcohol.

GIBSON A., Part II: Solai Flavour. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Coffee grown in the Solai region of Kenya has been shown, by gas chromatography of head space volatiles, to contain abnormally large amounts of ethanol and larger than usual amounts of higher alcohols.

Evidence is presented to show that this high concentration of ethanol is independent of the method of processing, and is an inherent characteristic of the growing coffee.

Factors governing this abnormal content are discussed.

GIBSON A., Teil II: Aroma und Geschmack des Kaffees

aus Solai. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Man konnte mittels der "Headspace" Analyse mit Gas chromatographie beweisen, dass der Kaffee der Solai Gegend ausnehmend grosse Quantitäten Ethanols und aussergewöhnliche Quantitäten höheren Alkoholen enthält.

Mit Resultaten zeigt man, dass dieser Ethanolgehalt unabhängig von der Verfahrensmethode ist. Dieser Gehalt ist charakteristisch verknüpft mit dem Kaffee aus dieser Region.

Man bespricht die Faktoren die diesen Alkoholgehalt bestimmen.

DISCUSSION

D. REYMOND : Since ethanol content makes a difference between your green coffee samples. Could you consider that the higher ethanol content is due to the micro fermentation flora?

A. GIBSON : I have not overstressed this point sufficiently that the whole purpose of carrying out these different types of fermentation was to completely remove the possibility that the ethanol came from the fermentation. This was our first fault that the microflora, the indigenous microflora, in the Solai Region might contain a high proportion of ethanol. This simply was not the case, even "buni" coffee, the coffee dried in the Cheriskan, in fact gave us the highest concentration of ethanol.

CARBONSAEUREHYDROXYTRYPTAMIDE UND ALKALIFARBZAHLEN IN ROHKAFFEES ALS ANALYTISCHE HILFSMITTEL ZUR BEURTEILUNG VON ROESTKAFFEE-GENUSSWERT UND BEKOEMMLICHKEIT

J. Wurziger

Hygienisches Institut der Hansestadt Hamburg

D-1 HAMBURG 36

Deutschland

Bekanntlich verdankt Kaffee seine grosse Verbreitung und Beliebtheit dem Genusswert der Kaffeegetränke. Um die Eigenschaften zu erreichen, die sich auf den Genusswert günstig auswirken, wird der Kaffee-Anbau, die Kaffee kirschen-Ernte sowie die Rohkaffee-Aufbereitung in den Produktionsländern allgemein mit besonders grosser Sorgfalt betrieben. Dies drückt sich u.a. auch in dem Bemühen um sorgfältige Rohkaffee-Klassifizierungen aus. Unabhängig von dem jeweils angewandten Klassifizierungsverfahren bedeuten Angaben über z.B. Bohnengrösse und -Farbe, besonders in Verbindung mit Aussagen über das Röstverhalten und die Tassenqualität, ausschliesslich Hinweise auf den Genusswert des Kaffees.

Immer häufiger wird jedoch, insbesondere in den letzten Jahren, darauf hingewiesen, dass viele Menschen oftmals auf Kaffeeegenuss mit Beschwerden verschiedenster Art reagieren. In Verbindung mit dem Kaffeeegenuss werden Magenschmerzen, Sodbrennen, Darmspasmen, Uebelkeit, Unruhe und Druck im Bereich der Gallenblase sowie Koliken genannt. Die Aufzählung - es wird damit kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben - zeigt, dass sehr verschiedenartige Beschwerden auftreten können. Aufgrund der möglichen Beschwerden müssen im Rohkaffee Substanzen angenommen werden, die für manche, bzw. viele Menschen schwer verträglich sind. Um Kaffee-Berastandungen aus solchen Gründen möglichst weitgehend auszuschliessen, werden in manchen Konsumländern, wie z.B. der Bundesrepublik Deutschland, Röstkaffees angestrebt, die verträgliche oder anders ausgedrückt "bekömmliche" Röstkaffee-Getränke liefern.

EINFLUESSE AUF ROHKAFFEE

Mit diesen kurzen Anmerkungen soll ausgedrückt werden,

dass es bei Kaffeegetränken auf zwei wesentliche Eigenschaften ankommt, nämlich auf den Genusswert und auf die Bekömmlichkeit. Damit müssen Röstkaffees so beschaffen sein, dass aus ihnen möglichst unabhängig von der Röstart und dem Röstgrad und weitgehend unabhängig vom Aufgussverfahren Getränke von hohem Genusswert und guter Bekömmlichkeit bereitet werden können. Dies ist dadurch zu erreichen, dass die Rohkaffee-Produzenten allgemein bestrebt sein müssen, Beeinträchtigungen des Genusswertes durch Veränderung an den Kaffeebohnen während der Ernte und Aufbereitung sowie der Lagerung und des Transportes weitgehen zu verhindern bzw. zu verzögern und dass anschliessend die Rohkaffees in den Konsumländern Bearbeitungen erfahren, die zu einer merkbaren Verbesserung der Bekömmlichkeit der Röstkaffeegetränke beitragen ohne den Genusswert herabzusetzen.

Es erscheint als eine sehr wichtige und auch lohnende Aufgabe, in den Produktions- und Konsumländern nicht nur den Genusswert, sondern auch die Bekömmlichkeit von Kaffee stärker zu beachten. Für Rohkaffee-Überprüfungen, die ergänzende Aussagen über Genusswert und Bekömmlichkeit erlauben, sind einfache analytische Hilfsmittel erforderlich. Nach den bisherigen Untersuchungen eignen sich die Carbonsäurehydroxytryptamide (C-5-HT) und die Alkalifarbzahlen (AFZ) zu dieser ergänzenden Beurteilung von Rohkaffees. Die Aussagekraft dieser Arbeitsweisen wird an Untersuchungsergebnissen erläutert, die an Rohkaffees verschiedenster Provenienz und Bearbeitungen ermittelt wurden.

Die mit längerer bzw. unsachgemässer Lagerung von Rohkaffees verbundenen Veränderungen, insbesondere die

unvermeidbaren Auswirkungen auf die Tassenqualität, sind in Fachkreisen allgemein bekannt und werden auch entsprechend beachtet bzw. bewertet. Ueber analytisch ausdrückbare Veränderungen an solchen Rohkaffees ist allerdings bisher noch sehr wenig bekannt. Damit werden chemisch erfassbare Veränderungen bisher auch nicht in die Beurteilung von Rohkaffees einbezogen.

EIGENSCHAFTEN DER CARBONSAEUREHYDROXYTRYPTAMIDE

Mehrfach wurde bereits darüber berichtet (1), dass sich die in den Aussenauflagerungen der Kaffeebohnen vorkommenden Carbonsäure-hydroxytryptamide (C-5-HT) zur Beurteilung, insbesondere auch der Frische, handelsüblicher Rohkaffees eignen. Das ausschliessliche Vorkommen dieser Substanzen auf der Bohnenoberfläche gibt Hinweise auf die Eigenschaften und in geringem Masse damit auch auf die Bedeutung dieser Substanzen für die Kaffeebohnen. Das Vorkommen von C-5-HT auch in den Oberflächenschichten anderer ölhaltiger Samen, wie Paranüssen, Walnüssen, Kakaobohnen und Sonnenblumenkernen, führte zu eingehenden Untersuchungen der oxidativen Eigenschaften dieser Substanzen. Für die Überprüfung wurde Schweineschmalz mit verschiedenen Mengen C-5-HT versetzt und bei 105°C im Trockenschrank über mehrere Stunden erhitzt. In Tabelle 1 sind Untersuchungsergebnisse zusammengestellt.

TABELLE 1

SCHWEINESCHMALZ MIT C-5-HT BEI 105°C IM TROCKENSCHRANK ERHITZT

ERHITZUNGSZEIT BEI 105°C	SCHMALZ 1		SCHMALZ 2		SCHMALZ 3	
	C-5-HT ppm	POZ	C-5-HT ppm	POZ	C-5-HT ppm	POZ
0 Stunden	0	1,6	110	1,7	255	1,4
2 Stunden	0	18,6	100	2,8	240	2,8
6 Stunden	0	131,0	65	8,4	200	4,2
12 Stunden	0	340,0	30	53,0	120	10,0

In C-5-HT freiem Schweineschmalz war die Peroxidzahl (POZ) innerhalb von 12 Stunden bei 105°C auf 304 angestiegen. Schweineschmalz mit C-5-HT wies jedoch nach dieser Erhitzungszeit nur POZ von 53 bzw. 10,0 auf. Bemerkenswert ist der in den erhitzten Fetten noch analytisch erfassbare C-5-HT Anteil. Hiernach verläuft die Zerstörung der C-5-HT etwa parallel zur Peroxidbildung, wobei sich höhere Zusatzmengen besonders bei längerer Erhitzungszeit günstiger auswirken.

Die Versuchsergebnisse weisen C-5-HT als sehr wirksames Antioxydans aus. Da C-5-HT auf der Kaffeeoberfläche verteilt sind, kann davon ausgegangen werden, dass durch diese C-5-HT auf der Kaffeeoberfläche sauerstoffempfindliche Kaffee-Inhaltstoffe zumindest teilweise gegen oxidative Veränderungen geschützt werden. Zu

den gefährdeten Kaffee-Inhaltstoffen zählen auch die Kaffeeöle.

ALKALI-UMFAERBUNG ALS MASS FUER OXIDATIVE FETTVERAENDERUNGEN

Bekanntlich tritt beim Verseifen von insbesondere oxidativ veränderten Fetten mit alkoholischer Kalilauge eine mehr oder minder starke Gelb- bis Braunfärbung der Seifenlösung ein. Da einwandfreie Fette aus frischen Rohstoffen sich beim Verseifen nicht umfärben, wurde versucht, die Alkoholverfärbung zur Beurteilung der Verderbnisgrades von Fetten heranzuziehen. Eine allgemeine Anwendbarkeit ermöglicht die von J. WURZIGER und E. LINDEMANN (2) beschriebene Arbeitsweise. Dabei wird eine bestimmte Fettmenge mit alkoholischer Kalilauge verseift, dann wird die Extinktion der Seifenlösung gegen eine Lösung des Ausgangsfettes in lichtelektrischen Kolorimeter (Elko II, Filter S 47 E) bzw. im Spektralphotometer bei 470 nm gemessen. G. DICKHAUT (3) hat die antioxydative Wirkung der C-5-HT anhand von POZ und Verseifungsfarbzahl (VFZ) mit der von Butylhydroxyanisol (BHA), Nordihydroguajarsäure (NDGA) und Propylgallat (PG) verglichen. C-5-HT wurde, wie auch die genannten Antioxydantien, frischen Schweineschmalz in einer Konzentration von 0,01% zugesetzt. Das Schmalz wurde unter den gewählten Versuchsbedingungen bei 100°C und 130°C erhitzt. In Tabelle 2 sind die Untersuchungsergebnisse wiedergegeben, die unter den gewählten Versuchsbedingungen an Schweineschmalz gewonnen wurden.

TABELLE 2

UNTERSUCHUNGEN AN SCHWEINESCHMALZ MIT C-5-HT UND ANTIOXYDANTIEN

ERHITZUNGS- BEDINGUNGEN	ohne		Schmalz mit Zusatz von 0,01 %						C-5-HT	
	POZ	VFZ	PG	VFZ	NDGA	VFZ	BHA	VFZ	POZ	VFZ
100°C, 1 Stunde	2,6	0,12	1,4	0,12	1,4	0,60	1,2	0,12	1,0	0,12
100°C, 2 Stunden	20,0	1,04	1,4	0,24	2,4	0,60	2,8	0,12	2,4	0,12
100°C, 5 Stunden	20,0	3,10	2,0	0,30	3,8	0,58	5,0	0,25	4,1	0,30
100°C, 7 Stunden	20,0	3,55	3,2	0,51	4,0	0,75	5,2	0,35	3,5	0,49
130°C, 1 Stunde	5,4	1,6	2,0	0,40	8,0	0,7	8,0	0,5	4,0	0,1
130°C, 1,5 Stdn.	68,0	2,7	3,0	0,4	12,0	1,3	8,0	0,6	11,0	1,4
130°C, 2 Stunden	272,0	4,5	5,0	0,5	228,0	1,4	194,0	0,7	220,0	1,5
130°C, 3 Stunden	n.b.	n.b.	6,0	0,6	n.b.	6,7	n.b.	6,5	n.b.	6,9
130°C, 5 Stunden	n.b.	n.b.	32,0	9,5	n.b.	9,8	n.b.	11,4	n.b.	12,7

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass C-5-HT sowohl BHA als auch NDGA in der antioxydativen Wirkung fast gleichwertig ist. In den auf 100°C erhitzten Schmalz wurde C-5-HT noch nach 7stündiger Erhitzungszeit nachgewiesen. In dem auf 130°C erhitzten Schmalz war dies nur noch nach 2stündiger Erhitzungszeit möglich. Bei höheren Temperaturen nimmt die Schutzwirkung damit schnell ab.

Aus diesen Untersuchungsergebnissen ist gleichzeitig zu erkennen, dass nicht nur die POZ, sondern in etwa

gleichem Masse auch die VFZ ansteigen. Hieraus ergibt sich, dass oxidative Fettveränderungen allein über die VFZ nachzuweisen sind.

Für die Beurteilung der antioxydativen Wirkung wurde C-5-HT einem Fette zugemischt. In Kaffeebohnen liegen jedoch wesentlich andere Verhältnisse vor. Obwohl das in der Kaffeebohne vorliegende Öl kein C-5-HT enthält, darf doch davon ausgegangen werden, dass die C-5-HT in den Kaffee-Aussenauflagerungen auch das Kaffeeöl in den Kaffeeseamen vor oxydativen Veränderungen schützen. Dabei muss jedoch eine gleichmässige Verteilung der C-5-HT über die gesamte unbeschädigte Bohnenoberfläche vorausgesetzt werden.

VERSEIFUNGSFARBZAHL UND ALKALIFARBZAHL

Von J. WURZIGER und U.J. SALZER (4) wurde gezeigt, dass sich die VFZ in einen den Fettsäuren, einen den oxidierten Fettsäuren und einen dem unverseifbaren Teil des Fettes zuzuordnenden Anteil aufspalten lässt.

Nach Untersuchungen von U.J. SALZER und J. WURZIGER (5) geben nur wenige chemische Verbindungen extrem hohe VFZ. Da die VFZ im Rahmen der Fettuntersuchung auf reines Fett bezogen wird und davon ausgegangen werden muss, dass die mit alkoholischer Kalilauge reagierenden Substanzen in kleiner Menge vorliegen, kann es sich auch nur um Verbindungen handeln, die recht starke Umfärbungen ergeben. Starke Reaktionen rufen beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge Substanzen mit mindestens 3 in Konjugation zur Carbonylgruppe stehenden Mehrfachbindungen oder Substanzen mit einer α, β -Dicarbonylgruppierung hervor. Verbindungen solcher Art sind insbesondere aus mehrfach ungesättigten Fettsäuren, wie sie auch im Kaffeeöl vorkommen, durch starke Oxydation der Fette zu erwarten.

In diesem Zusammenhang müssen noch die oxidierten Fettsäuren angesprochen werden. Oxidierte Fettsäuren bilden sich vor allem beim Erhitzen von Fetten unter Luftzufuhr. Unter gleichen Versuchsbedingungen können jedoch auch in Fetten, die bei Raum oder Kühlschranktemperatur oxidiert sind, oxidierte Fettsäuren nachgewiesen (6) werden.

Oxidierte Fettsäuren unterscheiden sich in der Zusammensetzung. Unabhängig hiervon weisen sich aber recht hohe VFZ auf. Am häufigsten werden VFZ zwischen 150 und 250 gefunden. Aufgrund dieser Zusammenhänge ist die VFZ auch recht gut geeignet, den Oxydationsgrad von Fetten auszudrücken. Dies gilt auch für Fette aus fetthaltigen Lebensmitteln. Auf die Höhe der VFZ kann sich allerdings nachteilig auswirken, dass die Fette aus Lebensmittel zunächst isoliert werden müssen und da bei unerwünschten Veränderungen erfahren können. Bei sehr fettarmen Lebensmitteln ist die VFZ-Bestimmung da durch ausserdem mit einem erheblich grösseren Zeitaufwand verbunden.

Um fetthaltige Lebensmittel schneller untersuchen zu können, wurde die VFZ-Bestimmung abgewandelt. Mit dieser vereinfachten Arbeitsweise werden allerdings nur Fettveränderungen erfasst, die bereits bei Zimmertemperatur mit alkoholischer Kalilauge Umfärbungen ergeben. Aus dieser abgewandelten Arbeitsweise erklären sich damit auch Unterschiede zu den Extinktionen für Fettumfärbungen, die durch Erhitzen der Fette mit alkoholischer Kalilauge erhalten werden. Um Verwechslungen mit den VFZ auszuschliessen, wird die Extinktion für die bei Zimmertemperatur mit alkoholischer Kalilauge auftretenden Umfärbungen als Alkalifarbzahl (AFZ) bezeichnet. Die AFZ nimmt wie die VFZ bei oxidativen Veränderungen zu. Damit eignet sich auch die VFZ zur Beurteilung oxidativer Fettveränderungen in fetthaltigen Lebensmitteln, wie z.B. Rohkaffee.

C - 5 - HT UND AFZ IN HANDELSUEBLICHEN ROHKAFFEES

In Tabelle 3 sind Untersuchungsergebnisse zusammengestellt, die an handelsüblichen Arabica-Rohkaffees ermittelt wurden.

TABELLE 3
C - 5 - HT UND AFZ IN HANDELSUEBLICHEN ARABICA-ROHKAFFEES

BEZEICHNUNG	C-5-HT in ppm in gro zerkleinertes Rohkaffees			AFZ
	Substanz I	Substanz II	Ges. C-HT	
Columbia gewaschen	735	480	1215	1,20
Costa Rica gewaschen	1440	900	2370	2,60
Costa Rica gewaschen	685	100	785	2,50
Costa Rica gewaschen	735	140	975	2,90
Kenya gewaschen	930	200	1130	1,15
Guatemala gewaschen	345	155	500	0,45
Salvador gewaschen	522,5	300	822,5	0,80
Santos ungewaschen	350	250	600	2,30

Die angeführten Beispiele vermitteln einen Einblick in die C-5-HT Mengen und die AFZ, die für frischfarbige Rohkaffees in den Konsumländern erwartet werden können. Auf Lagerungs- und Transporteinflüsse zurückgehende Veränderungen konnten bei diesen Rohkaffees nicht berücksichtigt werden. Ueber derartige Einflüsse auf C-5-HT und AFZ ist bisher überhaupt noch nichts bekannt. Allgemein dürften jedoch bei wirklich erntefrischen und sorgfältig aufbereiteten Rohkaffees die AFZ nur verschwindend klein sein.

Nach den Untersuchungsergebnissen in Tabelle 3 kann zunächst aber davon ausgegangen werden, dass die AFZ in nass und trocken aufbereiteten "erntefrischen" Rohkaffees bei der Untersuchung in den Konsumländern 3,0 nicht überschreiten dürfte. Bessere Abgrenzungen und insbesondere Aussagen über den Lager- und Transporteinfluss lassen sich allein durch entsprechende Untersuchungen in

den Produktionsländern erreichen, zumal es selbst erfahrensten Sachverständigen in den Konsumländern nicht immer mit ausreichender Sicherheit gelingt, Rohkaffees in die richtige Erntezeit einzuordnen.

Bemerkenswert ist, dass für die in Tabelle 3 zusammen gestellten Rohkaffees vielfach sogar AFZ unter 1.0 gefunden wurden. Hieraus ergibt sich, dass oxidative Fettveränderungen durch sorgfältige Behandlung der Rohkaffees mit hoher Wahrscheinlichkeit sehr weitgehend zu vermeiden sind. Damit können Rohkaffees mit AFZ unter 1.0 auch ohne Einschränkungen als "erntefrische" Rohkaffees eingestuft werden.

Nach den bisherigen Erfahrungen sprechen die C-5-HT Werte in den angeführten Beispielen allgemein für "frische" Rohkaffees, obwohl die C-5-HT Mengen in recht weiten Grenzen schwanken. Zumindest teilweise dürften diese Schwankungen auf die besonderen Verhältnisse einschliesslich der Aufbereitungsbedingungen in den Anbaugebieten zurückzuführen sein.

In Tabelle 4 sind Untersuchungsergebnisse zusammengestellt, die an handelsüblichen Robusta Kaffees gewonnen wurden. Die Rohkaffees waren in der Grösse und im Aussehen recht unterschiedlich.

TABELLE 4
C-5-HT UND AFZ IN HANDELSÜBBLICHEN, GROSSZERKLEINERTEN ROBUSTA-ROHKAFFEES

BEZEICHNUNG	C-5-HT in Robusta-Rohkaffees in ppm			AFZ
	Substanz I	Substanz II	Ges. C-HT	
Angola-Robusta-Rohkaffee	750	180	955	2,3
Angola-Robusta-Rohkaffee	510	195	705	14,7
Cameroun-Robusta-Rohkaffee	850	270	1120	7,0
Congo-Robusta-Rohkaffee	575	390	964	2,7
Indonesien-Robusta-Rohkaffee	545	57	602	12,2
Ivory Coast-Robusta-Rohkaffee	525	40	565	18,5
Uganda-Robusta-Rohkaffee	535	215	750	7,6
Uganda-Robusta-Rohkaffee	725	295	1020	16,6

Für die angeführten Robusta-Rohkaffees schwankten die AFZ-Werte in recht weiten Grenzen. Bemerkenswert sind die teilweise sehr hohen Werte. Hieraus ergibt sich dass die Kaffeeöle bereits sehr merkbare oxidative Veränderungen erfahren hatte. Unberücksichtigt bleiben in diesem Zusammenhang die zwischen Arabica- und Robusta Rohkaffees vorhandenen Unterschiede im Fettgehalt.

Wenn von den AFZ in den Arabica-Rohkaffees ausgegangen wird, dann erscheinen Rohkaffees mit AFZ zwischen 7 und 18 als alt und abgelagert. Nach diesen Beispielen sind die AFZ recht gute Beurteilungsergänzungen bei Aussagen über Erntezeit und Lagerungsinflüsse. Sie werden damit auch zu brauchbaren Klassifizierungshilfen.

Die Beispiele zeigen aber auch, dass selbst deutlich nachweisbare oxidative Fettveränderungen sich auf die C-5-HT Mengen nicht im gleichen Masse auswirken. Hieraus folgt, dass die Abnahme der C-5-HT bei Rohkaffees nicht in einem messbaren Verhältnis zu den oxidativen Fettveränderungen steht. Erschwerend kommt für diese Beurteilung noch hinzu, dass die C-5-HT in Kaffees in recht weiten Grenzen schwanken und der Ausgangswert in der Regel unbekannt ist.

Aus diesen Untersuchungsergebnissen an Arabica- und Robusta-Rohkaffees folgt jedoch, dass frische Rohkaffees zwar unterschiedlich, aber allgemein hohe C-5-HT Mengen aufweisen.

Da Röstkaffeegetränke mit höchstem Genusswert - unabhängig von Sorten- und Wachstumseinflüssen - grundsätzlich nur aus Rohkaffees gewonnen werden können, die keine stofflichen Veränderungen zeigen, bedeuten über die AFZ ausdrückbare oxidative Fettveränderungen auch einen Hinweis auf die Beurteilung des Genusswerts.

C - 5 - HT ALS INDIKATOR FÜR BEKÖMMLICHE KAFFEES

"Bekömmliche" Röstkaffees werden in der Bundesrepublik Deutschland zur Zeit noch vorwiegend aus gedämpften Rohkaffees gewonnen. Dies folgt jedenfalls aus den im Handel anzutreffenden Röstprodukten. Die Bearbeitung des Rohkaffees erfolgt dabei meist unter Bedingungen, die etwa dem LENDRICH-Verfahren (8) entsprechen. Bei dieser Rohkaffee-Veredlung kommt es häufig aber nicht allein auf die Einwirkung von Wasserdampf an, sondern durch zusätzliche Massnahmen werden gleichzeitig Rohkaffee-Oberflächensubstanzen abgetragen.

Damit bietet sich die Bestimmung der C-5-HT allgemein als Indikator für Kaffees an, die als bearbeitet oder veredelt herausgestellt werden. Nach bisherigen Untersuchungen sollte der C-5-HT Gehalt - ausgedrückt als Substanz I - in gedämpften oder in anderer Weise bearbeiteten Rohkaffees möglichst 500 ppm nicht überschreiten.

Nach R. VOELKER (9) wirkt sich die C-5-HT Reduzierung des Kaffees auf 20 bis 25% des Normalwertes vor teilhaft auf die Bekömmlichkeit der Getränke bei Personen aus, die nach Kaffeegenuss zu Magen-Gallenbeschwerden disponieren. Aufgrund der Untersuchungsergebnisse, die mit Getränken aus Röstkaffees mit reduziertem C-5-HT Gehalt gewonnen wurden, lässt sich die Feststellung der besseren Bekömmlichkeit bei magen-gallenempfindlichen Gesunden mit einer statistisch gesicherten Wahrscheinlichkeit von 95% auf ein grosses Kollektiv übertragen.

P. ROESNER, F. KEINER und U. KUEHN (10) haben Röstkaffees mit stark reduziertem C-5-HT Gehalt auf die Magensäuresekretion untersucht. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, mit einer statistischen Sicherheit von mehr

als 80%, dass der C-5-HT reduzierte Röstkaffee niedrigere Gastracid-Werte liefert als in gleicher Weise zubereitete Getränke aus unbearbeitetem Röstkaffee. Dies deutet, dass bei 4 von 5 Kaffeetrinkern durch Röstkaffee mit reduziertem C-5-HT Gehalt eine geringere Magensäureproduktion eintritt als durch den normalen, unbehandelten Röstkaffee.

GENUSSWERT UND BEKÖMMLICHKEIT NACH ANALYTISCHEN DATEN

Einen Einblick in die Zusammenhänge zwischen Genusswert und Bekömmlichkeit vermitteln die von B. BEHRENS und G. MALORNY (11) über die Brechwirksamkeit von Kaffee durchgeführten Tierversuche. Für die Versuche wurden sogenannte "milde" Kaffees eingesetzt, die sich jedoch im Alter und Aussehen deutlich unterscheiden. Unter den gewählten Versuchsbedingungen lagen die Kaffeebrechdosen für Kaffeearten mit säuerlich schmeckenden Anteilen, wie Costa Rica-Kaffee, erheblich niedriger als für ausgesprochen mildschmeckende Kaffees, wie Menado Kaffee. Das abweichende Verhalten der abgelagerten und oftmals stark von Käfern angefressenen gelbbraunen bis braunen Menado-Kaffees wird auf dessen langjährige Lagerung unter Bedingungen zurückgeführt, die einem Fermentationsprozess ähneln sollen. Aus den angestellten Tierversuchen lässt sich schliessen, dass Menado-Kaffees in der Regel besser vertragen werden als z.B. frischfarbige, nass aufbereitete Kaffeebohnen. Unabhängig von dem Einfluss der Lagerung auf Substanzveränderungen, die sich in einer besseren Verträglichkeit der Getränke aus Menado-Kaffees ausdrücken, folgt andererseits bereits aus dem Aussehen der Kaffeebohnen eine Qualitätsminderung, die sich nachteilig auf den Genusswert der Röstkaffee-Getränke auswirkt. Die Ergebnisse der erwähnten Tierversuche zeigen, dass abgelagerte Rohkaffees, wie z.B. Menado-Kaffee, zwar zu bekömmlicheren Röstkaffeegetränken führen können, dass jedoch die Getränke dann im Genusswert nicht mehr so hoch stehen wie frischen Rohkaffees vergleichbarer Provenienz entsprechen. Hiernach müsste über analytisch erfassbare Veränderungen am Rohkaffee bereits wesentlich zur Beurteilung der wahrscheinlichen Bekömmlichkeit und des zu erwartenden Genusswertes beigetragen werden können.

In Tabelle 5 sind Untersuchungsergebnisse zusammengestellt, die an Costa Rica- und Menado-Rohkaffees gewonnen wurden. Die Untersuchungen erstreckten sich auf die C-5-HT Gehalte auf die AFZ.

TABELLE 5

C-5-HT UND AFZ IN COSTA RICA- UND MENADO-ROHKAFFEES

BEZEICHNUNG UND AUSSEHEN	C-5-HT in ppm		Ges. C-HT	AFZ
	Substanz I	Substanz II		
Costa Rica-Rohkaffee, frischfarbig, grünlich	685	100	785	2,6
Menado-Rohkaffee, alt, dunkelbraun, Celebes	365	65	430	30,9

Unterschiede bestanden nicht nur im Aussehen der Kaffeebohnen, sondern drückten sich auch im analytischen Verhalten aus. Im C-5-HT Gehalt - dies gilt für Substanz I und Substanz II - war das Verhältnis zwischen den beiden Rohkaffees etwa 2 : 1. Dagegen betrug die AFZ für den Costa Rica-Kaffee 2,6 und für den Menado Kaffee 30,9. Hierin zeigt sich, dass Kaffeeöl im Menado-Kaffee während der langen Rohkaffeelagerung starke Veränderungen erfahren hatte. Aus den C-5-HT Werten lassen sich derartige starke Kaffeeölveränderungen zwar noch nicht ableiten. Die angeführten Beispiele lassen aber bereits einen Zusammenhang zwischen der Abnahme der C-5-HT durch Ueberlagerung und oxidativen Fettveränderungen erkennen.

Oxidative Fettveränderungen bedeuten bei allen Lebensmitteln eine Wertminderung. Folglich drücken hohe AFZ für Öle aus Rohkaffees auch Wertminderungen aus, die jedoch erst im Genusswert des Röstkaffees für den Verbraucher bemerkbar werden. Die im Tierversuch beobachteten höheren Brechdosen bei Menado-Kaffee sind damit eine Folge der Minderung des Genusswertes.

Aufgrund der höheren Brechdosen in Verbindung mit den ermittelten C-5-HT Werten und den AFZ ist eine gute Kaffeebekömmlichkeit bei gleichzeitigem hohem Genusswert der Kaffeegetränke allgemein von Rohkaffees zu erwarten, die verhältnismässig wenig C-5-HT enthalten und an denen über die AFZ keine bis höchstens schwache oxidative Fettveränderungen nachgewiesen werden können.

C - 5 - HT UND AFZ IN ROHKAFFEES UNTERSCHIEDLICHEN ALTERS

In Tabelle 6 sind Kolumbien-Rohkaffees verschiedenen Alters zusammengestellt, an denen diese analytischen Zusammenhänge noch einmal aufgezeigt werden sollen.

TABELLE 6

C-5-HT UND AFZ IN COLUMBIA-ROHKAFFEES

BEZEICHNUNG	Alter in Jahren	C-5-HT in Columbia-Rohkaffees in ppm			AFZ
		Substanz I	Substanz II	Ges. C-HT	
Columbia-Rohkaffee	ca. 1	735	480	1215	1,2
Columbia-Rohkaffee	20	340	0	340	8,0
Columbia-Rohkaffee	20	425	230	655	12,6
Columbia-Rohkaffee	ca. 15	875	135	1010	5,9
Columbia-Rohkaffee	20	585	265	850	21,0
Columbia-Rohkaffee (Barranquilla-Kaffee)	30	n.b.	n.b.	950	27,9
Columbia-Rohkaffee (Savaniila-Kaffee)	30	160	0	160	28,2
Columbia-Rohkaffee (Bucaramanga-Original)	30	465	160	625	36,5

In der Tabelle wurde Untersuchungsergebnisse zusammengestellt, die an Kolumbien-Rohkaffees sehr unterschiedlichen Alters gewonnen wurden. Die Rohkaffees verhielten

sich, wie nicht anders zu erwarten war, wie nass auf bereitete Rohkaffees anderer Provenienzen. Das Alter der Rohkaffees bewegte sich zwischen ca. 1 Jahr und ca. 30 Jahren. Dabei lassen sich aus dem Alter keine Rückschlüsse auf die Veränderungen ziehen, da die ältesten Rohkaffees in luftdicht abgeschlossenen Gefässen und ausserdem gegen Lichteinwirkung geschützt aufbewahrt wurden. Unabhängig von den Aufbewahrungsbedingungen vermitteln die an Rohkaffees unterschiedlichen Alters gewonnenen Untersuchungsergebnisse einen guten Einblick in die Abnahme der C-5-HT und die Zunahme der AFZ. In den alten bzw. abgelagerten Rohkaffees waren die C-5-HT zwar sehr unterschiedlich, jedoch allgemein niedriger als in kürzere Zeit gelagerten Rohkaffees. Die AFZ verhielten sich umgekehrt. In den alten Rohkaffees stiegen die AFZ bis auf 36.5 Lagerungseinflüsse bzw. unsachgemässe Lagerung führt nach diesen Beispielen zu oxidativen Veränderungen, die sich in einer Abnahme der C-5-HT und einer Zunahme der AFZ ausdrücken. Dies bedeutet, wie bereits vorher gezeigt wurde, dass abgelagerte Rohkaffees auch über chemische Arbeitsweisen als wertgemindert erkannt werden können. Wenn die Bekömmlichkeit durch Alterungsvorgänge steigt, dann ist neben den C-5-HT die AFZ sogar ein guter Indikator für die Bekömmlichkeit. Hohe AFZ sind aber ausserdem ein Indikator für Qualitätsminderungen oder anders ausgedrückt für eine Abnahme des Genusswertes. Aus den Untersuchungsergebnissen kann daher mit ausreichender Sicherheit abgeleitet werden, dass die AFZ, unabhängig von der Abnahme der C-5-HT, mit dem Alter oder bei unsachgemässer Lagerung des Rohkaffees ansteigen. Da die AFZ oxidative Fettveränderungen und damit Verderbnisprodukte anzeigt, ist die AFZ nicht nur für das Röstverhalten und die Tassenqualität wichtig, sondern auch für die analytische Überprüfung von Rohkaffees.

C - 5 - HT UND AFZ IN BEARBEITETEN ROHKAFFEES

Nach G. MALORNY und W. WALTER (12) kann man den Menado-Effekt auch durch ein abgekürztes Verfahren erzielen. Das Verfahren beruht darauf, dass rohe Kaffeebohnen über mehrere Stunden mit Wasserdampf behandelt werden. Verfahren dieser Art entsprechen in den Arbeitsbedingungen weitgehend dem bereits erwähnten LENDRICH-Verfahren (8). Unter längerer Dampfeinwirkung verlieren Rohkaffees jede Art und Provenienz die Frischarbigekeit. Dies zeigt sich schon im Aussehen der Kaffeebohnen. Die Verbesserung der Bekömmlichkeit wird bei Bearbeitungsverfahren dieser Art auf Kosten der Frische und damit auch des Genusswertes erreicht. Die Rohkaffees werden also praktisch gealtert. Gedämpfte Kaffees müssten analytisch dem Menado-Kaffee ähnlich sein.

In Tabelle 7 sind Untersuchungsergebnisse zusammengestellt, die an Rohkaffees vor und nach dem Dämpfen gewonnen wurden. Gleichzeitig werden entcoffeierte Rohkaffees angeführt.

TABELLE 7
C-5-HT UND AFZ IN ROHKAFFEES VOR UND NACH DEM DAEMPFFEN

BEZEICHNUNG	C-5-HT in Rohkaffee in ppm			Verlust C-5-HT %	AFZ
	Substanz I	Substanz II	Ges. C-HT		
Arabica-Rohkaffeemischung	1045	470	1515		1,4
Arabica-Rohkaffeemischung nach Dämpfen	785	340	1125	25,8	19,8
Arabica-Rohkaffeemischung	820	360	1180		2,2
Arabica-Rohkaffeemischung nach Dämpfen	700	160	860	27,1	6,8
Salvador-Rohkaffee	522,5	300	822,5		0,83
Salvador-Rohkaffee coffeinfrei	80,0	60,0	140,0	82,8	2,9
Robusta-Rohkaffee (Uganda)	535	215	750		7,6
Robusta-Rohkaffee (Uganda) coffeinfrei	75	45	120	84,0	2,4

Die angeführten Kaffees wurden unter verschiedenen Bedingungen mit Wasserdampf behandelt bzw. entcoffeiert. Auffallend ist, dass beim Dämpfen am häufigsten nur um 25% C-5-HT entfernt bzw. zerstört werden. Die zum Vergleich angeführten entcoffeierten Rohkaffees verloren jedoch bei der Bearbeitung wesentlich über 80% C-5-HT. Hierin zeigt sich nicht nur der starke Lösungsmittel Einfluss, sondern gleichzeitig auch der Weg der zu kleinen C-5-HT Gehalten und damit möglicherweise ganz allgemein zu bekömmlichen Röstkaffees führen kann.

Die AFZ war in allen gedämpften Rohkaffees höher als in den Ausgangskaffees. Sie waren aber kleiner als in dem Menado-Rohkaffee. Daraus ergibt sich, dass unter den bisher üblichen Bearbeitungsbedingungen oxidative Fettveränderungen nicht auszuschliessen sind, und damit führen diese Arbeitsweisen zwangsläufig auch zu einer mehr oder weniger deutlich nachweisbaren Qualitätsminderung und damit auch zu einer Abnahme des Genusswertes.

In Tabelle 8 sind Untersuchungsergebnisse zusammengestellt, die ebenfalls an Rohkaffee vor und nach der Bearbeitung gewonnen wurden. Die Bearbeitungen waren jedoch in anderer Weise, also zumindest nicht ausschliesslich durch Dämpfen der Rohkaffees vorgenommen. Auf eine Beschreibung der Verfahren wird jedoch hier verzichtet, weil es in diesem Zusammenhang ausschliesslich auf die analytisch erkannten Rohkaffee-Veränderungen ankommt.

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, dass sich die C-5-HT Mengen ohne gleichzeitige merkbare Erhöhung der AFZ wesentlich vermindern lassen. Wenn davon ausgegangen werden kann, dass C-5-HT Reduzierung die

TABELLE 8
C-5-HT UND AFZ IN ROHKAFFEES VOR UND NACH DER BEARBEITUNG

BEZEICHNUNG	C-5-HT in Rohkaffee in ppm		Ges. C-HT	Verlust C-5-HT %	AFZ
	Substanz I	Substanz II			
Arabica-Rohkaffeemischung	540	270	810		2,1
Arabica-Rohkaffeemischung bearbeitet	425	165	590	27,2	4,9
Arabica-Rohkaffeemischung	500	305	805		2,2
Arabica-Rohkaffeemischung bearbeitet	280	115	395	51,0	10,8
Arabica-Rohkaffeemischung	685	100	785		2,6
Arabica-Rohkaffeemischung bearbeitet	175	105	280	64,3	1,1
Arabica-Rohkaffee (Costa Rica)	735	140	875		2,9
Arabica-Rohkaffee (Costa Rica), bearbeitet I	685	80	765	12,6	2,5
Arabica-Rohkaffee (Costa Rica), bearbeitet II	420	200	620	29,2	2,8

Kaffee-Bekömmlichkeit erhöht, dann zeigen diese Beispiele, dass die Bekömmlichkeit der Kaffees auch ohne Beeinflussung des Genusswertes verbessert werden kann. Röstkaffees aus derartig bearbeiteten Rohkaffees werden bereits als Handelsprodukte angetroffen. Ueber die Bestimmung der C-5-HT und der AFZ in Rohkaffees könnte die Auswahl der geeigneten Rohkaffees vereinfacht und verbessert werden.

Die in den Tabellen 7 und 8 aufgeführten Rohkaffees wurden auch als Röstkaffees untersucht. Bezüglich der C-5-HT Bestimmung bestehen für die Röstkaffee-Untersuchung keine Unterschiede. Bei der Getränkebereitung werden aus Röstkaffees jedoch AFZ-Substanzen herausgelöst, daher kommt es bei Röstkaffee-Untersuchungen im wesentlichen auf die Differenz an zwischen der AFZ vor und nach dem Auslaugen des Röstkaffees. Darauf kann hier aber nicht eingegangen werden. Bei der Geschmacksprüfungen der angeführten Kaffees ergaben sich nur für Getränke aus bearbeiteten Kaffees mit kleinen AFZ gegenüber den Getränken aus dem unbearbeiteten Kaffee gleicher Provenienz keine bis höchstens kleine Abweichungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Röstkaffees sollten so beschaffen sein, dass sie möglichst unabhängig von der Röstart und dem Röstgrad und weitgehend unabhängig vom Aufgussverfahren Getränke von guter Bekömmlichkeit und hohem Genusswert liefern. Es wird gezeigt, dass Carbonsäurehydroxytryptamide (C-5-HT) und Alkalifarbzahlen (AFZ) in Rohkaffees als analytische Hilfsmittel zur Beurteilung von Röstkaffee-Bekömmlichkeit und -Genusswert geeignet sind.

Die Arbeitsverfahren werden erläutert und die Aussagekraft an Rohkaffee-Beispielen verschiedenster Art und Bearbeitung erläutert.

UNTERSUCHUNGSMETHODEN QUALITATIVE PRUEFUNG AUF C - 5 - HT

In die Vertiefung einer Tüpfelplatte wird zu jeweils einer gerösteten Kaffeebohne soviel Aethanol (96%) gegeben, dass die Kaffeebohne gerade bedeckt ist. Nach ca. 1 Minute wird die Kaffeebohne aus dem Alkohol herausgenommen und dem Alkohol je ein Tropfen einer 0,5 n alkoholischen Kalilauge und einer 0,5% frischebereiteten Lösung von 2,6 Dichlorchinonchloromid in Petroläther zugesetzt.

Kaffeebohnen mit merklich reduziertem C-5-HT Gehalt - z.B. Werte um 200 ppm - ergeben unter diesen Versuchsbedingungen nur noch sehr schwache Blaufärbungen der Alkohollösung. Auf die quantitative C-5-HT Bestimmung kann unter Umständen in Einzelfällen verzichtet werden.

QUANTITATIVE BESTIMMUNG DER C - 5 - HT

Erforderliche Geräte

Rotationsvakuumverdampfer mit Extraktionsaufsatz
Kaffeemühle
Wasserbad
Chromatographiersäule mit innerem Durchmesser von 1,8cm
Glasschale von 27 cm Durchmesser mit Schalendeckel
Dünnschichtplatten mit abgerundeten Ecken
Chromatographiersäule mit innerem Durchmesser von 4mm
Kapillarrohr
Sprüher
Glasfritte (G2)
Spektralphotometer
Küvetten (1 cm)
Saugflasche

Reagenzien

Methanol
Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II-III) oder Florisil (60-100 mesh)
Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) (basisch)
Benzol
Aethanol (96%)
Kieselgel G nach Stahl
Soda
2,6 Dichlorchinonchloromid
Petroläther
Benzylalkohol und Essigester
Essig

AUSFUEHRUNG

Eine bestimmte Kaffeemenge (möglichst 10g bei bekannter Bohnenzahl) wird in einem Rotationsvakuumverdampfer mit Extraktionsaufsatz bei einer Wasserbadtemperatur von 35°C und einem Druck von etwa 250 Torr mit Methanol mindestens 2 Stunden lang extrahiert. Zur Erzielung gut reproduzierbarer Werte sollte der Kaffee zuvor bis zu einer durchschnittlichen Korngrösse von 0.75mm zerkleinert werden.

Der Methanolauszug wird auf etwa 10ml eingeengt und dann über eine Aluminiumoxidsäule (Aktivitätsstufe II-II) chromatographiert. Der innere Durchmesser der Säule beträgt 1,8 cm und die Füllhöhe des Adsorbens 6.0 cm. Als Adsorbens kann auch Florisil (60-100mesh) verwendet werden.

Zur Elution der C-5-HT werden 80 ml Methanol benötigt. Das Eluat wird zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit 10ml des Gemisches Benzol/Methanol = 9 : 1 aufgenommen. Von dieser Lösung werden aliquote Anteile - meist 1. bis 2 mal - chromatographiert. Dazu bedient man sich der horizontalen Entwicklung unter Anwendung der Zirkulartechnik im geschlossenen System. Bei der radialen Ausbreitung des Fließmittels in horizontalen Kieselgel-Schichten befinden sich die getrennten Substanzen auf konzentrischen Kreisen um den Startpunkt.

Die Dünnschichtplatte ruht mit ihren Ecken auf dem Innenrand einer Glasschale von 27 cm Ø (Sandwichkammer). Der Schalenboden wird mit dem Fließmittel Benzol/Essigester = 4/3 bedeckt. Die Dünnschichtplatte wird dann entsprechend dem Sandwichkammerverfahren mit einer Glasplatte bedeckt, welche in der Mitte durchbohrt ist, um den Auslauf der Kapillare in das Zentrum des aufgetragenen Substanzflecks setzen zu können. Für die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen dem Fließmittel und seinem Dampf in der Kammer in eine Wartezeit von 1 1/2 bis 2 Stunden erforderlich.

Als Sorptionsschicht dient eine mit Soda imprägnierte Kieselgel - G - Schicht. Für die Herstellung werden 30 Gramm Kieselgel G für die Dünnschichtchromatographie nach Stahl mit 60ml 0,5n Sodalösung vermischt. Diese Zubereitung ist für die Beschichtung von 5 Platten der Grösse 20 x 20cm ausreichend (Schichtdicke 0,25 mm).

Die Trägerplatten werden nach dem Beschichten zunächst eine Stunde an der Luft und danach 2 Stunden bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Das Auftragen des Analysenlösung auf die präparierten Kieselgel - G - Dünnschichtplatten erfolgt über eine kurze Vortrennsäule mit etwa 4mm innerem Durchmesser. Die Säulenfüllung besteht aus basischem Aluminiumoxid (0,3g Al_2O_3 , basisch Aktivitätsstufe I). Die Säule wird mit 1ml des Gemisches Benzol/Methanol = 9/1 nachgewaschen).

Nach dem Aufbringen der Analysesubstanz auf die Sorptionsschicht und dem Abdunsten des Lösungsmittels (beschleunigt durch kurzes Anheben des Schalendeckels) wird die Vortrennsäule durch die Fließmittelkapillare ersetzt.

Die Entwicklung des Chromatogramms beginnt mit der Zufuhr des Fließmittels aus der in der Mitte des Schalendeckels aufgesetzten Kapillare. Der Nachlauf der Flüssigkeit kann der Geschwindigkeit der chromatographischen Entwicklung am günstigsten angepasst werden, wenn die Kapillare mit einem System kommunizierender Gefässe verbunden und der Zufluss über Heben und Senken eines Niveaufässes reguliert wird. Bei entsprechender Auswahl der Kapillare kann aber hierauf verzichtet werden. Das Chromatogramm wird entwickelt, bis die Flüssigkeit etwa 2 cm unterhalb des Plattenrandes angelangt ist. Dazu werden etwa 2-3ml des Fließmittels benötigt.

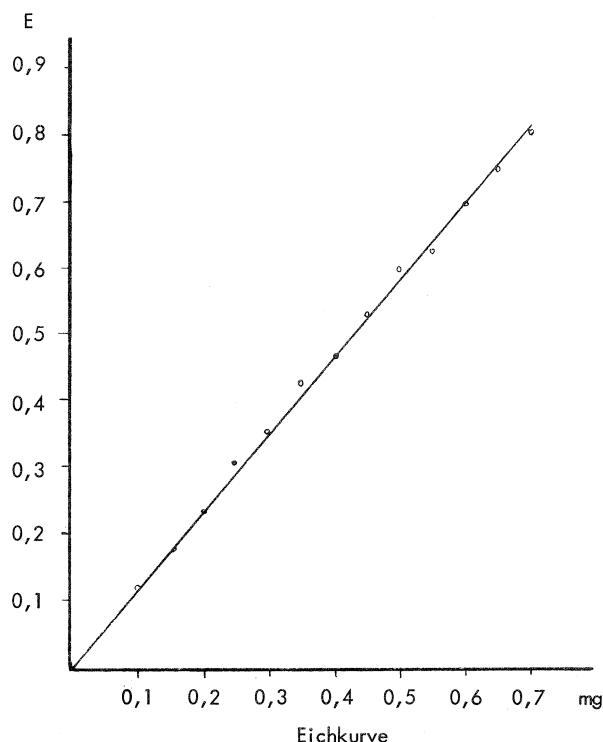
Das Chromatogramm wird nach dem Abdunsten des Fließmittels gleichmässig bis zur Transparenz mit einer 0,5% frischbereiteten Lösung von 2,5-Dichlorchinonchlorimid in Petroläther (Kp 40°C) besprüht. Die Entwicklungszeit des Reagenz beträgt 20 Minuten. Eine Nachbehandlung mit Ammoniak kann wegen der alkalischen Imprägnierung des Trägermaterial unterbleiben. Die C-5-HT (Substanz I) sowie die anderen Komponenten (Begleitsubstanzen) des Kaffeewachses erscheinen als tiefblau gefärbte konzentrische Kreise um das Zentrum der Dünnschichtplatte. Die einzelnen Zonen lassen sich mit der Sorptionsschicht ablösen.

Zur Bestimmung der als Substanz I bezeichneten C-5-HT wird der äussere Ring mit der Sorptionsschicht sorgfältig abgeschabt und auf eine Glasfritte (G 2) gebracht. Das überschüssige Reagenz wird zunächst durch Auswaschen mit etwa 50 ml Petroläther (Kp 40°C) entfernt.

Der Indophenolfarbstoff wird danach mit einigen ml Benzylalkohol aus dem Adsorbens herausgelöst. Die Farbstofflösung wird in einem 10 ml Messkolben aufgefangen und dieser anschliessend bis zur Marke mit Benzylalkohol aufgefüllt. Die Extinktion der Farbstofflösung wird im Spektralphotometer in einer 1 cm Küvette bei 580 nm ermittelt. Gemessen wird gegen reinen Benzylalkohol.

Bei der Isolierung des Farbstoffes ist dieser vor der Einwirkung direkten Sonnenlichtes zu schützen. Die Messung ist unmittelbar nach der Herstellung der Indophenolösung vorzunehmen. Aus der gemessenen Extinktion wird der Gehalt an C-5-HT (Substanz I) mittels einer Eichkurve (Bild) berechnet. Der Gehalt des Kaffees an C-5-HT in ppm wird direkt erhalten durch Multiplikation der gemessenen Extinktion mit dem Faktor 860, sofern die beschriebenen Arbeitsgänge genau beachtet werden.

ABBILDUNG



ARBEITSWEISE ZUR ERMITTLUNG DER AFZ IN ROHKAFFEE

Erforderliche Geräte

Messkolben, 10 ml
 Reagenzgläser, möglichst mit Schliff
 Elko II oder Spektralphotometer
 Schliffkolben
 Wasserbad

Reagenzien

Petroläther 40°C
 Kalilauge aus 10%iger wässriger KOH - gleiches Volumen Alkohol (95%).

QUALITATIVE PRUEFUNG

Etwa 10g gemahlener Rohkaffee werden mit 100ml Petroläther (40°C) versetzt und unter häufigerem Umschütteln mindestens 1 Stunde stehen gelassen. Von der filtrierten PAe-Lösung werden etwa 30ml in ein Reagenzglas gegeben und nach Zusatz von 1ml 5%iger alkoholischwässriger Kalilauge (50% Wasser/Alkohol) kräftig geschüttelt. Danach lässt man die Lösung stehen, bis sich die alkoholisch-wässrige Kalilauge abgesetzt hat. Bei einwandfreien Fetten bleibt die abgesetzte Schicht

farblos. Bei oxidierten Fetten färbt sich die abgesetzte Kalilauge jedoch mehr oder minder deutlich gelb bis braun. Bei braunen Farbönen empfiehlt sich die quantitative Auswertung der Farbreaktion.

QUANTITATIVE BESTIMMUNG

Es wird zunächst in der für die qualitative Prüfung beschriebenen Arbeitsweise verfahren. Zusätzlich wird in einer aliquoten Menge der PAe-Lösung der Fettgehalt ermittelt. Die PAe-Lösung in dem Reagenzglas wird vorsichtig abgehoben, die Kalilauge-Schicht zweimal mit PAe gewaschen, dann eine Minute in einsiedendes Wasser erbad gestellt, um die PAe-Reste zu entfernen. Danach wird die Kalilauge in eine 10ml Messkolben übergeführt und bis zur Marke mit der alkoholisch-wässrigen Kalilauge aufgefüllt. Die Extinktion wird - evtl. nach vorherigem Filtrieren - gegen alkoholisch-wässrige Kalilauge im Elko II mit dem Filter S 47 oder im Spektralphotometer bei 470 nm gemessen.

BERECHNUNG

$$E \text{ 100\%} = \frac{E \times a}{d \times G}$$

1 cm, 470 nm bzw. S 47

E - gemessene Extinktion
 a - Gesamtvolumen der Lösung (ml)
 d - Schichtdicke (cm)
 G - Einwaage (g)

LITERATURVERZEICHNIS

- HARMS U., und J. WURZIGER, Carbonsäure-5-(hydroxy)-tryptamide in Kaffeebohnen, Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung u. Forschung (1968) 138, 75-80
 HARMS U., und J. WURZIGER, Phenolische Substanzen im Kaffeewachs von Rohkaffees verschiedener Art und Herkunft, Kaffee und Tee Markt (1969) XX/6 und XIX/7, 6-9
 HARMS U. und J. WURZIGER, Hydroxytryptamide in mechanisch bearbeiteten, gedämpften und entcaffeinerten Rohkaffees, Kaffee und Tee Markt (1969), XIX/10, 6-11
 WURZIGER J. und U. HARMS, Hydroxytryptamide in Röstkaffees aus normalen Handelssorten sowie aus in verschiedener Weise bearbeiteten Rohkaffees, Kaffee und Tee Markt (1969), XIX/18, 26-29.
 WURZIGER J. und U. HARMS, Farbreaktionen mit Aetherextrakten aus alkalisch gemachten Rohkaffee-Auszügen und Hydroxytryptamide in Rohkaffees zur Beurteilung der Rohkaffee-Bearbeitung, Kaffee und Tee Markt (1969), XIX/19, 4-7.
 WURZIGER J. und G. KURZ, Carbonsäure-5-hydroxytryptamide als Indikator für veredelten Kaffee, Sonderdruck, teilweise überarbeitetes Referat von 5ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Lissabon, 14-19 juni 1971.

2. WURZIGER J. und E. LINDEMANN, Ein Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung erhitzter Fette, Fette, Seifen Anstrichmittel (1959), 61, 257-264
3. DICKHAUT G., Ueber phenolische Substanzen im Kaffee und deren analytische Anwendbarkeit zur Kaffeewachsbestimmung (1966), Dissertation, Universität Hamburg.
4. WURZIGER J. und U.J. SALZER, Ueber Oxysäuren zur Beurteilung erhitzter Fette, Fette, Seifen Anstrichmittel (1969), 365-367.
5. SALZER U.J. und J.WURZIGER, Die Zusammensetzung "oxidierter Fettsäuren", ihr Gehalt als Beurteilungsgrundlage für erhitzte Fette und ihre Beziehung zur Verseifungsfarbzahl, Fette, Seifen, Anstrichmittel (1971), 73, 705-710
6. SALZER U.J. und J.WURZIGER, Ueber chemische Veränderungen in erhitzten Fetten und den Einfluss der Hitzeumwandlungsprodukte auf ernährungsphysiologische Eigenschaften und lebensmittelrechtliche Beurteilung, unveröffentlicht.
7. WURZIGER J. und H. PURAZRANG Frischebeurteilung von Getreideerzeugnissen insbesondere back- und küchen-fertigen Mehlen, Gordian (1972), 72, 88-90.
8. LENDRICH O., DRP 576515 Kl. 53d/202 (1933)
9. VOELKER R., Zur Frage der Bekömmlichkeit eines Röstkaffees, der in seinem Gehalt an C-5-HT stark reduziert ist. Unveröffentlicht (1970) Göttingen.
10. ROESNER P., F. KEINER und U. KUEHN, Der Einfluss von behandeltem und unbehandeltem Kaffee auf die Magensekretion. Med. Klin. (1971), 66, 238-242.
11. BEHRENS B. und G. MALORNY. Naunyn Schmiedlers Arch. Pharm. und exp. Path. (1940) 194, 369.
12. MALORNY G. und W.WALTER. Zur emetischen Wirkung fraktionierter Kaffeeröststoffe. 3 Internat. Kolloquium über die Kaffeechemie, (1967) S. 374 Triest.

WURZIGER J., Les Hydroxy-tryptamides de l'acide carbonique et la mesure de la coloration d'alcali dans des cafés verts comme moyens analytiques pour l'appréciation des caractéristiques organoleptiques et de la compatibilité des cafés torréfiés. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Comme on sait, y-a-t-il beaucoup des personnes qui ré pondent à l'usage du café avec des incommodités des genres les plus divers. Pour cette raison on fait des efforts pour obtenir des cafés torréfiés qui donnent des cafés de compatibilité facile. Ainsi, la compatibilité des cafés prend là une place importante à côté des caractéristiques organoleptiques. Il semble de pouvoir arriver aux tels café torréfiés en évitant des changements pendant le façonnement et l'emmagasinage, et en élaborant les cafés verts dans les pays de consommation d'une manière qu'elle hausse la compatibilité sans influencer les caractéristiques organoleptiques d'une façon négative.

Pour les contrôles des cafés verts on a besoin des méthodes qui garantissent une exploitation facile des résultats analytiques. Il est démontré que la détermination des hydroxy-tryptamides de l'acide carbonique (C-5-HT) et la coloration d'alcali dans les cafés verts valables en tant qu'adjuvant analytique pour l'appréciation de la compatibilité et les caractéristiques organoleptiques des cafés torréfiés. Les méthodes sont décrites et les rapports sont expliqués pour des exemples des cafés verts des sortes et des façonnements les plus diverses.

WURZIGER J., Hidroxitriptamidas del ácido carbónico e índices de alcali del café verde como medio analítico para evaluar sus características organolépticas y su tolerancia. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Como se sabe muchas personas reaccionan al consumo del café con molestias de diferente índole. Por esta razón se hacen esfuerzos para obtener café torrefactados que produzcan un café bebida de fácil tolerancia. De esta manera la tolerancia adquiere un papel muy importante al lado de las características organolépticas. Se puede llegar a producir un café torrefactado de esa clase evitando cambios durante su elaboración y almacenamiento y por medio de preparación de los cafés por parte de los países consumidores, la cual eleve la tolerancia del café bebida sin alterar sus características organolépticas.

Para el control de los cafés verdes se necesitan métodos que garanticen una fácil evaluación de los resultados analíticos. Se demuestra que las hidroxitriptamidas del ácido carbónico (C-5-HT) y la coloración de alcali en los cafés verdes son adecuadas como ayudas analíticas para la apreciación de la tolerancia y las características organolépticas de los cafés torrefactados. Se describen los métodos de trabajo y se explican las relaciones con ejemplos de café verde de diferente clase y elaboración.

WURZIGER J. Carboxylic-acid-hydroxytryptamides and alkali colouration values as guides in assessing the wholesomeness of roasted coffees. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973

It is known that many people react with various types of complaints after consumption of coffee. One therefore aims at getting roasted coffee which provide whole some beverages. Thus the wholesomeness has a special significance besides the enjoyment of coffee beverages. It is possible to obtain roasted coffees free from such complaints, by avoiding, as far as possible, changes that affect the raw coffees during storage and processing and by subjecting them in the consuming countries to such conditions which promote better wholesomeness without reducing the enjoyable qualities. For testing raw coffees, methods are necessary which easily provide evaluative analytical results. It is demonstrated that carboxylic-acid-5-hydroxytryptamides content (C-5-HT) and Alkali Colouration Values (AFZ) in raw coffee

fees are suitable analytical criteria for the assessment of coffees. The procedure and its application is here described and commented upon.

WURZIGER J., Carbonsäurehydroxytryptamide und Alkalifarbzahlen in Rohkaffees als analytische Hilfsmittel zur Beurteilung von Röstkaffee-Genusswert und Bekömmlichkeit. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Bekanntlich reagieren viele Menschen auf Kaffeegenuss mit Beschwerden verschiedenster Art. Daher werden vielfach Röstkaffees angestrebt, die bekömmliche Röstkaffee-Getränke liefern. Damit gewinnt bei Kaffegetränk neben dem Genusswert noch die Bekömmlichkeit eine besondere Bedeutung. Erreichbar erschienen solche Röstkaffees dadurch, dass an den Rohkaffees während der Bearbeitung und Lagerung Veränderungen möglichst weitgehend vermieden werden und die Rohkaffees in den Konsumländern Bearbeitungen erfahren, die zur besseren Bekömmlichkeit der Kaffegetränke beitragen, ohne den Genusswert herabzusetzen.

Für die Rohkaffee-Ueberprüfung sind Arbeitsweisen erforderlich, die leicht auswertbare analytische Ergebnisse liefern. Es wird gezeigt, dass Carbonsäurehydroxytryptamide (C-5-HT) und Alkalifarbzahlen (AFZ) in Rohkaffees als analytische Hilfsmittel zur Beurteilung von Röstkaffee-Bekömmlichkeit und Genusswert geeignet sind. Die Arbeitsverfahren werden beschrieben und die Aussagekraft an Rohkaffee-Beispielen verschiedenster Art und Bearbeitung erläutert.

DISKUSSION

H. VIANNA DE AMORIM: Brown beans soaked in water for 3 to 5 hours, after drying became green, however the quality of the beverage did not change. Could you comment on this?

J. WURZIGER: Ich weiss nur wenn Sie Rohkaffee, ganz gleich welcher Herkunft er ist, mit Wasser behandeln, dann gehen auch fluoreszierende Substanzen weg. Ob die etwas mit dem Geschmack zu tun haben, das vermag ich nicht zu beurteilen, denn in die Geschmacksanalyse da mische ich mich ungern ein. Dass dabei Veränderungen auftreten, davon bin ich sicher.

H. LEVENSON: What magnitude of reduction in hydroxytryptamide is necessary to effect a demonstrable difference in "Bekömmlichkeit"?

J. WURZIGER: Die Rohkaffees wenn sie unbearbeitet sind, C-5-HT Werte bewegen sich am häufigsten etwa zwischen 800 und 2000 ppm und die Kaffees die als nachweislich bearbeitet in der Bundesrepublik Deutschland angetroffen werden und auf diese beziehen sich auch die medizinischen Untersuchungen, bei denen liegen die Anteile an C-5-HT etwa noch um 200-250 ppm. Ich nehme als augenblicklichen Grenzwert 375 im geKaffee.

DIE WIRKUNG VON CHLOROGENSAEURE, KAFFEESAEURE UND CHINASAEURE NACH i.v. APPLIKATION AUF DEN GALLEFLUSS DER RATTE

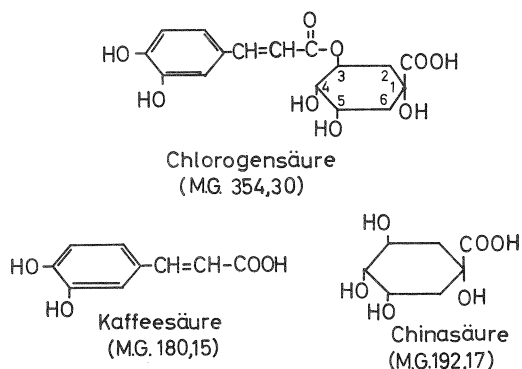
G. Czok und P. J. Schulze
Pharmakologisches Institut der Universität Hamburg
Hamburg – Deutschland



Georg Czok

Chlorogensäure und Kaffeesäure sind seit langem bekannte Pflanzeninhaltsstoffe, die zu den am meisten in der Natur vorkommenden Phenolderivaten gezählt werden können. Sie finden sich in grösserem Umfang unter anderem in Nahrungs- und Genussmitteln wie Kartoffel, Gemüse, Obst und Kaffee (HERMANN, 1956) (Abb.1).

Abb.1



Nachdem die gallentreibende Wirkung von Phenolcarbonsäuren bzw. der sie enthaltenden Rohstoffe seit längerem bekannt war (ROBERTS, 1936; SCHOENE, 1938; PESSON, 1959), beschrieben CZOK und LANG (1961) erstmals die gallentreibende Wirkung der Chlorogensäuren nach i.d. Gabe bei der Ratte. In späteren Untersuchungen über die choleretische Wirkung von Phenolen und Phenolcarbonsäuren (MIDANI, 1970; CZOK et al. 1972) zeigte sich unter anderem, dass sowohl Chlorogensäure als auch Kaffeesäure nach i.d. Zufuhr bei der Ratte deutlich choleretisch wirken, wohingegen die Chinasäure - neben der Kaffeesäure der zweite Bestandteil der Chlorogensäure - den Gallenfluss praktisch nicht beeinflusst.

Im Zusammenhang mit diesen Ergebnissen war die Frage von Interesse, inwieweit die Chlorogensäure und ihre Spaltprodukte bei derselben Spezies den Gallenfluss und die Zusammensetzung der Galle i.v. Applikation zu verändern vermögen und worauf etwa auftretende Veränderungen zurückzuführen sein könnten.

MATERIAL UND METHODEN

Männlichen Wistar-Ratten von durchschnittlich 297,

71 ± 39, 25g wurde in Urethannarkose (1g/kg i.p.) der Ductus choledochus kanüliert. Die Substanzen wurden über einen Katheter in der li. V. jugularis injiziert. Die Tiere wurden während der Versuche bei einer konstanten Umgebungstemperatur von 38°C gelagert.

Chlorogensäure und Kaffeesäure (ROTH, Karlsruhe) so wie Chinasäure (SCHUCHARDT, München) wurden als Reinsubstanzen unter Zusatz von Natriumcarbonat in physiologischer Kochsalzlösung gelöst (pH um 7,5) und in konstanten Volumina von 0,5 ml/100g i.v. innerhalb von 30 sec verabfolgt. Chlorogensäure wurde in Dosen von 50, 100 und 200 mg/kg gegeben, Kaffee- und Chinasäure in annähernd äquimolaren Mengen, nämlich in Dosen von 25, 50 und 100 mg/kg Körpergewicht.

Innerhalb der 4-stündigen Versuchsdauer diente die erste Stunde als Kontrollperiode. Die ausgeschiedene Gallenmenge wurde in 20 min. Abständen ermittelt und der

Gehalt der Proben an Trockensubstanz durch Erhitzen einer aliquoten Gallenmenge bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Ferner wurde der Gehalt an Na⁺ und K⁺ (flammenphotometrisch), Cl⁻ (titrimetrisch nach LANG) und an Gallensäuren (enzymatisch mit 3-hydroxysteroiddehydrogenase, WORTHINGTON, U.S.A.) gemessen. Für die in den einzelnen Versuchsgruppen erhaltenen Ergebnisse werden die Mittelwerte und Standardabweichungen ($\bar{x} \pm s$) errechnet. Zur Ermittlung der Signifikanz diente der t-Test nach STUDENT für ungepaarte Daten.

ERGEBNISSE

Aus Tabelle 1 und den Abbildungen 2-4 geht hervor, dass Chlorogensäure und Kaffeesäure den Gallenfluss der Ratte dosisabhängig zu steigern vermögen, wohingegen Chinasäure nicht choloretisch wirksam ist.

Tabelle 1: Gallenfluss in µl/kg/min ($\bar{x} \pm s$) bei Ratten in stündlichen Intervallen (3 x 20) vor (0) und nach i.v. Gabe von Chlorogensäure, Kaffeesäure und Chinasäure.

	mg/kg	N	0			1.h			2.h			3.h		
			20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'
Kontrolle		6	58,86 -8,17	58,29 -9,18	55,76 -8,78	57,53 -8,82	57,71 -9,43	57,28 -8,53	56,77 -7,70	54,69 -4,10	53,99 -4,61	51,96 -4,64	50,35 -4,65	46,09 -5,59
Chlorogensäure	50	6	62,72 -3,71	60,19 -4,40	58,60 -3,02	94,35 -5,82	78,30 -7,14	69,10 -5,89	64,78 -4,58	59,26 -5,39	56,63 -3,92	53,14 -5,71	51,33 -3,80	49,92 -6,07
	100	6	60,79 -7,05	59,30 -5,89	57,82 -5,09	116,12 -9,17	96,47 -9,64	79,67 -8,13	71,23 -8,13	65,76 -6,20	60,96 -6,78	58,15 -7,08	54,98 -7,09	52,97 -6,55
	200	6	58,76 -8,04	54,84 -8,93	52,88 -6,28	118,56 -8,29	117,96 -12,97	94,90 -12,00	82,13 -9,39	74,30 -6,38	65,19 -6,55	61,87 -5,78	54,46 -6,85	53,41 -5,39
Kaffeesäure	25	6	61,91 -6,92	61,59 -7,57	61,12 -7,98	77,00 -16,64	67,60 -11,84	64,09 -10,70	61,24 -8,54	59,53 -7,80	57,46 -6,51	55,67 -5,33	52,62 -6,08	51,63 -6,15
	50	6	61,75 -7,16	59,59 -8,61	57,88 -7,09	94,15 -9,59	77,62 -7,89	68,75 -5,76	64,19 -5,21	61,47 -5,94	58,24 -5,80	55,90 -3,91	52,61 -4,05	49,68 -5,69
	100	6	61,50 -7,34	59,09 -7,14	59,17 -6,10	93,94 -7,39	102,72 -10,60	76,95 -6,40	65,90 -4,61	60,46 -3,44	57,64 -3,64	54,40 -3,90	52,52 -3,98	51,43 -4,31
Chinasäure	25	6	58,78 -7,82	55,70 -8,11	53,82 -7,96	52,79 -8,04	53,52 -7,68	54,41 -8,22	52,20 -7,55	48,38 -7,23	50,00 -7,83	48,11 -7,19	48,41 -7,55	47,94 -7,34
	50	6	58,14 -8,68	56,07 -11,25	52,72 -10,77	52,35 -13,57	53,16 -10,77	53,04 -11,65	53,34 -8,74	51,78 -12,11	51,12 -11,26	50,15 -11,35	47,94 -8,29	46,75 -10,92
	100	6	58,67 -8,05	57,45 -7,75	53,22 -7,82	52,51 -8,22	51,12 -7,96	53,22 -8,05	50,80 -7,66	51,61 -7,72	50,00 -7,48	49,83 -7,58	45,80 -7,36	45,50 -7,42

Der Gallenfluss stieg innerhalb von 20-40 min. nach Injektion der choloretisch wirksamen Stoffe auf ein Maximum (nach 25, 50 und 100 mg/kg Kaffeesäure $p < 0,05$, $< 0,001$, $< 0,001$ und nach 50, 100 und 200 mg/kg Chlorogensäure $p < 0,001$ verglichen mit den Kontrollen) Der Ausgangswert wurde nach 50, 100 und 200 mg/kg Chlorogensäure nach 165, 205 und 240 min, wieder erreicht und nach 25, 50 und 100 mg/kg Kaffeesäure nach

140, 170 und 185 min. d.h. die choloretische Wirkung von Chlorogensäure hielt länger an als die der Kaffeesäure, wenn gewichtsgleiche Mengen gegeben wurden. Mit beiden Substanzen wurden die über die Versuchszeit abfallenden Werte der Kontrollgruppe meist deutlich später oder überhaupt nicht erreicht. In Abb. 4 sind die Wirkungen annähernd äquimolarer Mengen der Substanzen auf den Gallenfluss dargestellt.

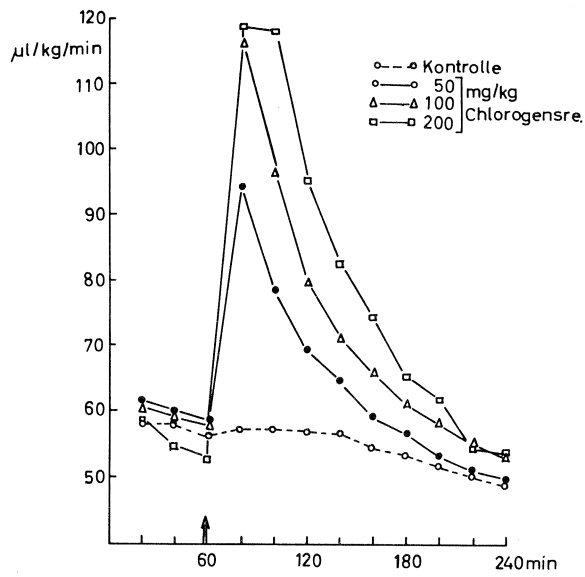


Abb.2: Gallenfluss von Ratten nach i.v. Injektion (↑) von Chlorogensäure.

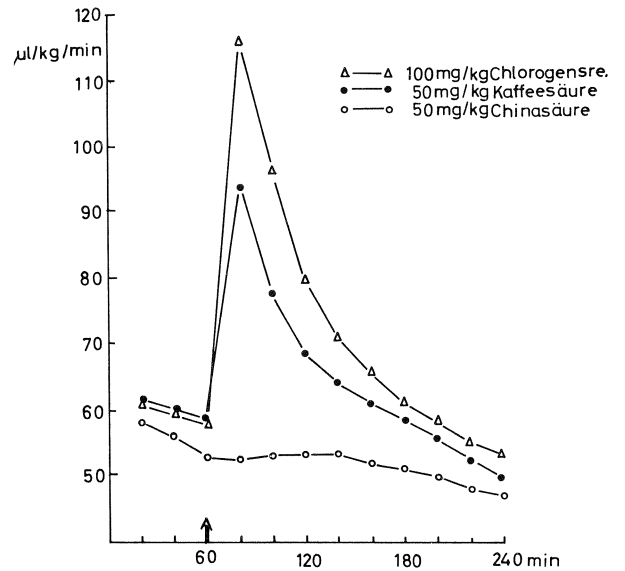


Abb.4: Gallenfluss von Ratten nach i.v. Injektion (↑) ungefähr äquimolarer Mengen von Chlorogensäure, Kaffeesäure und Chinasäure.

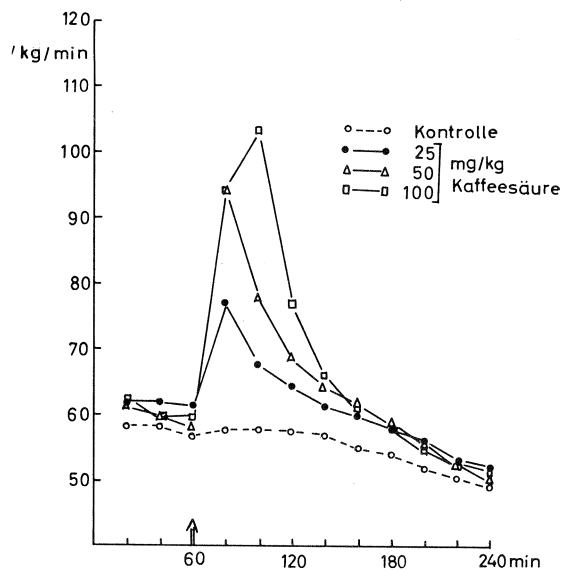


Abb.3: Gallenfluss von Ratten nach i.v. Injektion (↑) von Kaffeesäure.

Dabei zeigte sich, dass Chlorogensäure wesentlich stärker wirkt als Kaffeesäure. Dies ergibt sich aus Abbildung 2, wonach Chlorogensäure und Kaffeesäure in einer Dosisierung von 50 mg/kg den Gallenfluss in fast identischer Masse erhöhen. In diesem Dosisbereich ist also beim Vergleich äquimolarer Mengen Chlorogensäure doppelt choloretisch wirksam wie Kaffeesäure.

Die Gallenfeststoffe sind in Tabelle 2 und den Abbildungen 5 und 6 aufgeführt. Aufgrund der relativ geringen Gallenvolumina wurden hier nur die stündlichen Mengen an Trockensubstanz bestimmt und danach auf mg/kg/min. umgerechnet.

Tabelle 2 : Gallentrockensubstanz in mg/kg/min bei Ratten in stündlichen Intervallen vor (0) und nach i.v. Gabe von Chlorogensäure, Kaffeesäure und Chinasaure.

	mg/kg	N	0	%	1.h	%	2.h	%	3.h	%
Kontrolle		6	1,81 - 0,47	100	1,75 - 0,48	96,7	1,46 - 0,25	80,7	1,20 - 0,20	66,4
Chlorogen-Säure	50	6	1,81 - 0,39	100	2,38 - 0,53	131,5	1,60 - 0,23	88,4	1,18 - 0,24	65,3
	100	6	1,73 - 0,48	100	3,03 - 0,48	175,1	1,88 - 0,29	108,8	1,48 - 0,23	85,6
	200	6	1,89 - 0,23	100	3,44 - 0,35	182,0	2,43 - 0,50	128,7	1,55 - 0,18	82,0
Kaffeesäure	25	6	2,01 - 0,38	100	2,05 - 0,47	102,0	1,61 - 0,28	80,0	1,38 - 0,30	68,8
	50	6	1,78 - 0,32	100	2,06 - 0,33	115,8	1,56 - 0,31	87,7	1,21 - 0,19	68,0
	100	6	1,70 - 0,30	100	2,06 - 0,51	121,2	1,48 - 0,31	87,1	1,23 - 0,27	72,4
Chinasäure	25	6	1,96 - 0,40	100	2,02 - 0,41	103,0	1,53 - 0,40	80,5	1,41 - 0,42	71,9
	50	6	1,80 - 0,36	100	1,54 - 0,46	85,6	1,40 - 0,32	78,0	1,22 - 0,22	67,8
	100	6	1,88 - 0,37	100	1,92 - 0,47	102,0	1,68 - 0,38	89,5	1,34 - 0,24	71,3

Auch hier zeigt sich, ähnlich wie beim Gallenvolumen, ein dosisabhängiger Anstieg nach Chlorogensäure und Kaf

feesäure (nach 100 und 200 mg/kg Chlorogensäure $p < 0,005$ und $< 0,001$).

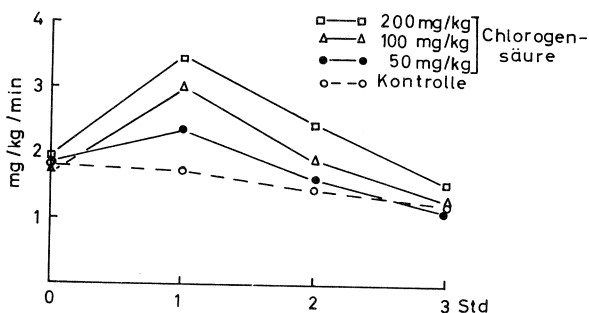


Abb.5: Feststoffgehalt der Rattengalle nach i.v. Injektion von Chlorogensäure.

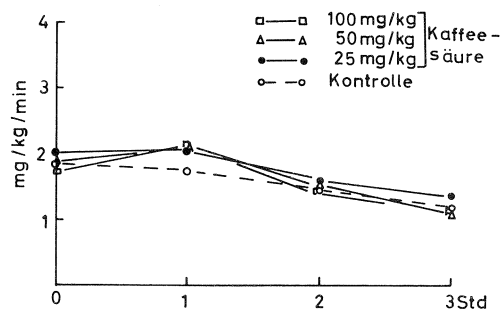


Abb.6: Feststoffgehalt der Rattengalle nach i.v. Injektion von Kaffeesäure.

Vergleicht man beide Substanzen, so ist Chlorogensäure stärker wirksam als äquimolarer Mengen an Kaffeesäure. Dagegen zeigt sich bei der Chinasaure keine wesentliche Änderung des Feststoffgehaltes.

Die Elektrolytkonzentrationen der Galle verändern sich weder nach Chlorogensäure und Kaffeesäure noch nach Chinasaure in wesentlichen Masse. Die abso

lutausgeschiedenen Elektrolytmengen sind daher allein vom Gallenvolumen abhängig.

Die Gallensalzkonzentrationen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Da die ausgeschiedenen Gallensalze in diesen Versuchen nicht substituiert wurden, kommt es erwartungsgemäss mit zunehmender Versuchsdauer zu einem Absinken der Konzentrationen.

Tabelle 3 : Gallensalzkonzentrationen in nMol/ul ($\bar{x} - s$) bei Ratten in stündlichen Intervallen vor (0) und nach i.v. Gabe von Chlorogensäure, Kaffeesäure und Chinasäure.

	mg/kg	N	0			1.h			2.h			3.h		
			20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'
Kontrolle		6	39,86 -2,49	35,88 -3,72	30,31 -2,05	28,78 -2,05	25,26 -2,53	23,08 -2,97	21,71 -2,85	20,60 -2,04	18,81 -1,94	17,55 -2,56	16,06 -1,56	15,08 -1,38
Chlorogen- säure	50	6	40,05 -4,64	35,45 -2,44	32,80 -2,73	31,26 -2,44	28,48 -2,74	26,03 -2,37	24,00 -2,35	22,31 -2,23	20,16 -2,48	18,78 -2,72	16,91 -0,78	15,70 -0,80
	100	6	40,35 -3,64	34,50 -3,82	30,81 -3,24	40,05 -2,78	35,28 -2,58	31,56 -2,51	27,73 -4,04	23,73 -4,73	22,48 -3,94	18,78 -2,72	17,23 -1,81	15,71 -1,54
	200	6	39,90 -3,80	35,23 -3,09	32,50 -3,02	41,91 -2,78	35,15 -2,02	32,35 -1,04	29,56 -1,65	26,71 -2,51	23,25 -1,70	21,38 -1,48	19,41 -1,54	17,23 -0,98
Kaffeesäure	25	6	35,11 -3,10	32,21 -2,89	30,20 -3,00	29,68 -2,31	25,40 -3,55	23,10 -4,22	22,36 -3,72	21,28 -3,03	19,25 -3,01	18,01 -1,99	16,30 -1,72	15,70 -1,94
	50	6	39,74 -3,87	34,96 -3,31	30,65 -2,05	38,45 -3,97	32,96 -5,43	29,41 -6,12	26,01 -4,78	23,20 -3,62	22,28 -2,86	20,48 -3,64	19,23 -3,12	16,91 -1,72
	100	6	36,65 -5,28	32,98 -5,78	30,30 -4,45	38,38 -7,44	32,65 -3,99	28,95 -2,78	25,28 -2,78	22,58 -2,78	20,00 -2,07	18,78 -1,71	17,33 -1,65	15,98 -1,12
Chinasäure	25	6	35,11 -2,53	33,30 -2,88	32,37 -3,02	31,45 -2,33	26,01 -2,88	23,22 -2,62	22,10 -2,11	20,35 -2,23	18,51 -1,78	18,01 -2,41	16,65 -2,29	15,21 -1,29
	50	6	35,14 -2,99	31,10 -2,07	27,71 -2,13	25,70 -2,74	24,45 -2,45	23,55 -2,87	21,56 -2,38	20,63 -2,14	18,46 -1,85	17,55 -1,76	16,31 -1,59	14,48 -1,26
	100	6	38,15 -2,48	35,22 -3,21	27,70 -2,09	26,81 -2,13	24,21 -2,51	20,32 -2,81	20,35 -2,88	19,81 -2,07	19,25 -1,97	16,98 -2,03	16,61 -2,13	14,89 -1,56

Dieser Effekt ist sowohl bei dem Kontrollkollektiv als auch bei den behandelten Tieren zu beobachten. Es kommt jedoch nach Gabe der choleretisch wirksamen Chlorogensäure und Kaffeesäure gleichzeitig mit dem zu beobachtenden Anstieg des Gallenvolumens in Dosisabhängigkeit zu einem vorübergehenden Anstieg der Gallensalzkonzentration. (Nach 50 und 100 mg/kg Kaffeesäure $p < 0,001$ und $< 0,02$ und nach 100 und 200

mg/kg Chlorogensäure $< 0,001$).

Die absolut ausgeschiedenen Mengen an Gallensalzen sind nach Chlorogensäure und Kaffeesäure sowohl wegen des Gallenvolumenanstiegs als auch wegen der erhöhten Konzentration deutlich vermehrt (Tabelle 4). Die Chinasäure hat weder auf die Menge noch auf die Konzentration der Gallensäure einen Einfluss.

Tabelle 4 : Gallensalzmengen in nMol/kg/min ($\bar{x} - s$) bei Ratten in stündlichen Intervallen (3 x 20) vor (0) und nach i.v. Gabe von Chlorogensäure, Kaffeesäure und Chinasäure.

	mg/kg	N	0			1.h			2.h			3.h		
			20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'
Kontrolle		6	23,46 -3,53	20,69 -2,25	16,75 -2,14	16,48 -2,59	14,49 -2,19	13,10 -1,68	12,21 -1,54	11,25 -1,18	10,14 -1,25	9,10 -1,36	8,07 -0,91	7,04 -1,08
Chlorogen- säure	50	6	25,09 -2,84	21,33 -2,05	19,26 -2,19	29,49 -2,56	22,19 -1,26	17,93 -1,47	15,50 -1,58	13,22 -1,62	11,43 -1,68	10,00 -1,88	8,70 -0,77	7,82 -0,88
	100	6	24,57 -3,17	20,39 -2,32	17,87 -2,86	46,59 -5,59	33,98 -3,46	25,12 -2,78	19,75 -3,60	15,59 -3,43	13,66 -2,57	10,87 -1,57	9,41 -0,92	8,27 -0,80
	200	6	23,46 -3,86	19,44 -4,35	17,30 -3,44	49,68 -4,37	41,66 -6,44	30,79 -4,74	24,35 -3,59	19,89 -2,23	15,13 -1,45	13,20 -0,98	11,29 -1,02	9,16 -0,58
Kaffeesäure	25	6	21,61 -1,77	19,71 -1,76	18,36 -2,22	22,81 -4,97	16,90 -2,08	14,58 -2,33	13,55 -2,03	12,51 -1,53	11,01 -1,63	10,02 -1,46	8,56 -1,29	8,00 -1,13
	50	6	24,54 -3,40	20,93 -3,26	17,78 -2,78	36,08 -3,74	25,08 -6,06	20,36 -4,91	16,73 -3,29	14,29 -2,41	12,97 -1,92	11,43 -2,05	10,08 -1,38	8,37 -0,83
	100	6	22,83 -5,88	19,71 -5,51	18,12 -4,23	36,45 -9,63	33,70 -6,56	22,24 -2,27	16,60 -1,54	13,62 -1,52	11,52 -9,20	10,23 -1,29	9,22 -0,30	8,23 -0,83
Chinasäure	25	6	18,77 -2,59	17,48 -2,47	17,00 -2,51	16,60 -2,51	15,01 -2,08	13,51 -1,75	12,52 -1,71	11,09 -1,51	10,25 -1,48	9,09 -1,32	8,21 -1,21	7,14 -1,11
	50	6	17,28 -2,24	10,31 -2,51	14,94 -2,07	13,82 -2,32	13,38 -2,07	12,99 -2,32	11,78 -1,72	11,11 -2,00	9,68 -1,46	9,00 -1,30	8,00 -1,11	6,97 -1,22
	100	6	19,89 -2,77	18,41 -2,51	18,25 -2,36	15,76 -2,29	14,85 -2,13	13,96 -1,62	12,74 -1,52	10,06 -1,19	9,07 -1,29	8,26 -1,25	7,80 -0,97	6,49 -1,02

DISKUSSION

Nach den vorliegenden Versuchsergebnissen erhöhen Chlorogensäure und Kaffeesäure nach i.v. Gabe bei der Ratte deutlich den Gallenfluss, während Chinasäure choloretisch unwirksam ist. Diese Ergebnisse sind ähnlich denen nach i.d. Gabe der Substanzen (CZOK und LANG, 1961; CZOK et.al., 1972).

Ein Unterschied besteht jedoch insofern, als der Gallenfluss nach i.v. Applikation früher ansteigt, ein höheres Maximum erreicht und eher wieder absinkt als nach i.d. Gabe (Tabelle 5).

Tabelle 5 : Aenderung des Gallevolumens in % nach i.d. und i.v. Gabe von Chlorogensäure und Kaffeesäure.
* entnommen aus Dissertation MIDANI Hamburg 1970

Chlorogensäure	20'	40'	60'	80'	100'	200'
50 mg/kg						
* i.d.	20	22	17	13	14	14
i.v.	61	34	18	11	1	0
Kaffeesäure						
50 mg/kg						
* i.d.	11	35	34	31	31	16
i.v.	63	34	19	11	6	0

Verantwortlich für diesen Unterschied dürfte das Fehlen der Resorption nach i.v. Gabe sein, so dass plötzlich eine sehr hohe Serumkonzentration erreicht wird. Ferner ist von Bedeutung die biliäre Ausscheidung der choloretisch wirksamen Substanzen selbst gemäss der Hypothese von KOSS und LAMPRECHT (1968) nach der für die choloretische Wirksamkeit einer Substanz ihre spezifische Gallengängigkeit Voraussetzung ist.

Insofern könnte es sich im Falle der Chlorogensäure und der Kaffeesäure um eine osmotisch bedingte Cholereise (SPERBER, 1958) durch gallengängige Substanzen handeln. Die choloretische Unwirksamkeit der Chinasäure lässt darauf schliessen, dass diese nur als Kaffeesäureester, d.h. als Bestandteil der intakten Chlorogensäure, gallengängig ist.

Da Chlorogensäure und Kaffeesäure in einer Dosierung von 50 mg/kg den Gallenfluss in gleichem Masse steigern und das Molekulargewicht der Chlorogensäure (354,3) etwa doppelt so gross ist wie das der Kaffeesäure (180,15) kann man folgern, dass zumindest in der genannten Dosierung Chlorogensäure choloretisch doppelt so wirksam ist wie Kaffeesäure in äquimolarer Menge. Da bekanntlich der osmotische Druck einer Flüssigkeit, d.h. in die

sem Falle die osmotische Belastung der sog. Primörgalle (SPERBER, 1958) ausschliesslich von der Anzahl der Teilchen und nicht von deren Grösse abhängt, sind folgende Erklärungen für die stärkere choloretische Wirksamkeit der Chlorogensäure denkbar :

1. es erscheinen in der Galle doppelt so viele Chlorogensäuremoleküle ;
2. nach Eintritt etwa gleicher Molekülzahlen beider Choloretica in die Leberzelle oder in die Galle wird die Chlorogensäure in Kaffeesäure und Chinasäure gespalten, so dass die "osmotische Kraft" im Vergleich zu Kaffeesäure verdoppelt wird ;
3. ferner ist eine Kombination qualitativ gleichartiger Schritte wie unter 1 und 2 denkbar.

Dass die Gallengängigkeit der Chlorogensäure grösser sein dürfte als die der Kaffeesäure, deckt sich u.a. mit den Befunden und Vorstellungen von ABOU EL MAKAREM (1966) und SMITH (1971), nach denen ein Molekulargewicht von mehr als 300 Voraussetzung für eine gute Gallengängigkeit ist, während Molekulargewichte unter 300 und über 1000 die Gallengängigkeit deutlich verschlechtern. Insofern bietet die Chlorogensäure mit einem Molekulargewicht von 354,3 gegenüber der Kaffeesäure mit 180,15 die besseren Voraussetzungen für eine biliäre Ausscheidung.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass nach i.d. Gabe 50 mg Chlorogensäure den Gallenfluss etwa um die Hälfte weniger erhöhen als 50 mg Kaffeesäure (Tab. 5). Neben der möglichen Erklärung, dass Chlorogensäure sehr viel schlechter als Kaffeesäure resorbiert wird, ist zu erwägen, dass die Chlorogensäure im Darm oder während des Resorptionsvorganges gespalten wird, so dass nur ihr Kaffeesäureanteil choloretisch wirksam werden kann.

Der Gehalt der Galle an Gallenfeststoffen (Tab.2) bestätigt die Vermutung, dass die choloretisch wirksamen Substanzen selbst über die Galle ausgeschieden werden. Daher ist die Zunahme der Feststoffe nach Chlorogensäure grösser als nach gewichtsgleichen Dosen Kaffeesäure bei etwa gleichem Zuwachs an Gallevolumen, was dafür spricht, dass bei ungefähr gleicher in der Galle erscheinender Molekülzahl beider Choloretica das höhere Molekulargewicht der Chlorogensäure zu einem etwa doppelt so grossen Anstieg der Gallentrockensubstanz führt wie nach Kaffeesäure.

Entsprechend ihrer choloretischen Unwirksamkeit verursacht die Chinasäure keinen Anstieg der Trockensubstanz in der Galle. Auch das spricht dafür, dass Chinasäure entweder überhaupt nicht oder höchstens in sehr geringem Umfang über die Galle ausgeschieden wird.

Die Konzentrationen der hier untersuchten Elektrolyte (Na^+ , K^+ , Cl^-) in der Galle zeigen nach Chlorogensäure, Kaffeesäure und Chinasäure keine auffallende

Aenderung, so dass ihre ausgeschiedenen Mengen allein vom Gallenvolumen bestimmt werden. Dadurch werden die bisherigen Befunde über osmotische bedingte Erhöhungen des Galleflusses bestätigt. Ausserdem kann ein spezifischer Effekt auf den Elektrolytgehalt der Galle, wie er z.B. in Form eines K^+ -Anstiegs nach Ethacrynsäure zu beobachten ist (CZOK und SCHULZE, 1973) ausgeschlossen werden.

Die Gallensalzkonzentrationen werden nach den choleretischen wirksamen Substanzen in Abhängigkeit von den Dosen, besonders in der 1sten Stunde, deutlich erhöht. Während die Konzentration der Gallensalze bei der Kontrollgruppe in der 1sten Stunde nach der Nullperiode wegen der fehlenden Substitution auf 72,7% des Ausgangswertes sinkt, zeigen sich nach 50, 100 und 200 mg/kg Chlorogensäure Veränderungen auf 81,9, 101,2 und 101,7% und nach 25, 50 und 100 mg/kg Kaffeesäure Veränderungen auf 80,2, 95,7 und 101,1% des Ausgangswertes. Der relative Anstieg der Gallensalzkonzentrationen beträgt somit nach der Chlorogensäure rund 9,28 und 28% und nach der Kaffeesäure 8,23 und 27%.

Die absolut ausgeschiedene Menge an Gallensalzen wird daher aufgrund des Konzentrationsanstieges als auch aufgrund des Gallenvolumenanstieges erhöht. Da bekanntlich die Gallensalze selbst eine choleretische Wirkung besitzen, stellt sich die Frage, inwieweit die Erhöhung des Gallenflusses durch die Mehrausscheidung an Gallensalzen zustande kommt, inwieweit also die durch Chlorogensäure und Kaffeesäure bedingte Choleresie nicht durch die Ausscheidung der Substanzen selbst, sondern über eine durch sie bedingte Mehrausscheidung an Gallensalzen hervorgerufen wird. Nach CZOK (unveröffentlichte Versuche 1972) steigt das Gallenvolumen während einer Taurocholatinfusion auf das Doppelte des Ausgangswertes, sofern die ausgeschiedene Gallensalzmenge auf etwa das Fünffache ansteigt. Dagegen geht der in unseren Versuchen beobachtete maximale Gallenvolumenanstieg auf 199% des Ausgangswertes nach 200 mg/kg Chlorogensäure nur mit einer um den Faktor 2 erhöhten Gallensäureausscheidung einher. Eine solche Erhöhung der Gallensäuren bewirkt jedoch lediglich einen Volumenanstieg um maximal 20% CZOK (unveröffentlichte Versuche 1972). Insofern dürfte der überwiegende Teil der vermehrten Gallenausscheidung - wie schon erwähnt - hauptsächlich auf die biliäre Ausscheidung der Chlorogensäure und Kaffeesäure selbst zurückzuführen sein.

LITERATUR

ABOU-EL-MAKAREM, MM., P. MILLBURN, R.L., SMITH, R.T WILLIAMS : Biochem. J. 105, 1269 (1967a)
 ABOU-EL-MAKAREM, MM., P. MILLBURN, R.L. SMITH R.T. WILLIAMS : Biochem. J. 105, 1289, (1967b)
 CZOK G., und K. LANG : Arzneimittel-Forsch., 11, 545, (1961).
 CZOK G., W. MIDANI und R.I. FINKE: Z. Ernährwissenschaft, Suppl. 14, 68, (1972).

CZOK G., Unveröffentlichte Versuche 1972.
 CZOK G., und P.J. SCHULZE : Arzneimittel-Forsch. (Im Druck).
 KOSS F.W. und W. LAMPRECHT: Europ. J. Pharmacol. 4, 215 (1968).
 MIDANI W., Dissertation Hamburg 1970
 PESSON M., J. SALLE, C. AUFFRET : Arch. Int. Pharmacodyn. Ther. 119, 443 (1959).
 ROBERTS H., Nuanyin-Schmiedebergs Arch. Pharmak. 181 328 (1936)
 SCHOENE H., Nuanyin-Schmiedebergs Arch. Pharmak. 190, 372 (1938).
 SMITH R.L.: In Hdb. exp. Pharmak. XXVIII, 1 Berlin Heidelberg-New York : Springer 1971.
 SPERBER I., Pharmacol. Rev. 11, 109 (1959).
 HERMANN K., Die Pharmazie 11, 433 (1956)
 HERMANN K., Z. Lebensmittel-Unters. Forsch., 133, 158 (1966).

CZOK G., SCHULZE P.J., Effets des acides chlorogéniques, caféique et quinique après administration sur l'excrétion biliaire du rat. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

L'acide chlorogénique (50, 100 et 200 mg/kg i.v.) et l'acide caféique (25, 50 et 100 mg/kg i.v.) accroissent de façon significative la sécrétion biliaire des rats mâles Whistar (297 - 39g) anesthésiés avec de l'uretane en fonction des doses, tandis que l'acide quinique dans des doses équimolaires n'a pas d'effets. On suggère une choléresie osmotique associée à l'excrétion biliaire des acides chlorogénique et caféique. L'absence d'un effet choléretique de l'acide quinique peut s'expliquer en tenant compte que la substance n'est pas ou l'est à un degré très bas, excrétés dans les biles. Des doses de 50 mg/kg d'acide chlorogénique (poids moléculaire 354,3) et d'acide caféique (poids moléculaire 180,15) ont des effets choléretiques égaux de façon que à un certain limite des doses l'efficacité choléretique de l'acide chlorogénique est environ le double de doses équimolaires d'acide caféique.

Simultanément avec les volumes de biles la matière sèche dans les biles augmenta aussi; après l'administration des doses d'acide chlorogénique de 50 mg/kg cet accroissement était plus grand qu'après l'administration de 50 mg/kg d'acide caféique. Comme après l'administration de ces deux substances choléretiques des quantités approximativement égales de sels biliaires furent excrétées, la plus grande excrétion de matière solide après l'administration de l'acide chlorogénique est associée au plus grand poids moléculaire de cette substance.

La concentration des ions Na^+ , K^+ , et Cl^- , n'a pas été changée de façon significative par aucune des substances essayées. On peut donc exclure une influence spécifique de l'acide chlorogénique sur la teneur en électrolyte du bile. Les effets choléretiques après l'administration des acides chlorogéniques et caféique s'accompagne d'un accroissement significatif de la concen-

tration de sels biliaires. Comme l'augmentation de l'excrétion biliaire de ces substances doit être la cause principale de leur efficacité cholérétique.

CZOK G., SCHULZE P.J., Efectos de los ácidos clorogénico, caféico y quínico en administración sobre la excreción biliar de las ratas. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

El ácido clorogénico (50, 100 y 200 mg/kg i.v.) y el ácido caféico (25, 50 y 100 mg/kg i.v.) aumentan de manera significativa la secreción biliar de las ratas machos Whistar (297 -39g) anestesiadas con uretano dependientes de las dosis, mientras que el ácido quínico en dosis equimolares no tiene ningún efecto. Se sugiere una coleresis osmótica asociada a la excreción biliar de los ácidos clorogénico y caféico. La ausencia de un efecto colerético del ácido quínico se puede explicar teniendo en cuenta que la sustancia no es o en un grado muy bajo excretada de la bilis. Dosis de 50 mg/kg de ácido clorogénico (peso molecular 354,3) y de ácido caféico (peso molecular 180,15) tienen efectos coleréticos iguales de manera que en un cierto límite de dosis la eficacia colerética del ácido clorogénico es de aproximadamente el doble de dosis equimolares del ácido caféico.

Simultáneamente con los volúmenes de bilis la materia seca de la bilis aumenta también; después de la administración de dosis de ácido clorogénico de 50 mg/kg de ácido caféico. Después de administrar esas dos sustancias coleréticas de cantidades aproximadamente iguales, las sales biliares fueron excretadas, la secreción biliar de materia sólida después de la administración de ácido clorogénico está asociada al peso molecular de esa sustancia.

La concentración de iones Na^+ , K^+ , Cl^- , no fue cambiada de forma significativa por ninguna de las sustancias examinadas. Se puede excluir pues una influencia específica del ácido clorogénico sobre el contenido de electrolitos de la bilis. Los efectos coleréticos después de la administración de los ácidos clorogénico y caféico están acompañados de un incremento significativo de la concentración de sales biliares. Como el aumento de la excreción biliar de esas sustancias debe ser la causa principal de su eficacia colerética.

CZOK G., SCHULZE P.J. Effects of chlorogenic acid after i.v. administration on the bile flow of rats. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Chlorogenic acid (50, 100 and 200 mg/kg i.v.) and caffeic acid (25, 50 and 100 mg/kg i.v.) increased significantly the bile flow of male urethane-anaesthetized Whistar rats (297 - 39g) in dependence on the doses, whereas quinic acid in equimolar doses had no effect. An osmotic choleresis is suggested due to the biliary excretion of chlorogenic acid and caffeic acid. The mis-

ing choleric effect of quinic acid could be explained thereby that this substance will not or only to a low degree be excreted in the bile. Doses of 50 mg/kg chlorogenic acid (mol. wt. 354,3) and caffeic acid (mol. wt. 180,15) had equal choleric effects. So within a certain dose range the choleric efficacy of chlorogenic acid is about twice as much as of equimolar caffeic acid does.

Simultaneously with the bile volume the dry matter of the bile was augmented; after doses of 50 mg/kg chlorogenic acid this increase was higher than after 50mg/kg caffeic acid. As after both choleric substances approximately equal amounts of the bile salts were excreted, the higher excretion of dry matter after chlorogenic acid is related to the greater molecular weight of the substance.

The bile concentrations of Na^+ , K^+ , Cl^- , were by none of the tested substances significantly changed. Therefore, a specific influence of chlorogenic acid on the electrolyte in the bile can be excluded.

The choleric effects after chlorogenic acid and caffeic acid were accompanied by in part significantly increased bile salt concentrations. As the augmented bile salt excretion can only be partly responsible for the highly increased bile flow, the biliary excretion of the substances should be mainly the cause for their choleric efficiency.

CZOK G., SCHULZE P.J. Die Wirkung von Chlorogensäure, Kaffeesäure und Chinasäure nach i.v. Applikation auf den Gallenfluss der Ratte. 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, Bogotá, 4-9 juin 1973.

Chlorogensäure (50, 100 und 200 mg/kg i.v.) und Kaffeesäure (25, 50 und 100 mg/kg i.v.) erhöhten bei männlichen urethan-narkotisierten Whistar Ratten dosisabhängig den Gallenfluss, während Chinasäure in äquivalenter Dosierung unwirksam war. Es wird eine osmotische Choleresis vermutet, die durch die biliäre Ausscheidung der Chlorogensäure und Kaffeesäure zustande kommt. Die fehlende choleric Wirkung nach Chinasäure könnte dadurch erklärt werden, dass diese Substanz nicht oder nur in sehr geringem Umfang über die Galle ausgeschieden wird. In einer Dosierung von 50mg/kg waren Chlorogensäure (MG 354,3) und Kaffeesäure (MG 180,15) choleric gleichstark wirksam. Danach ist die choleric Wirkung von Chlorogensäure in einem gewissen Dosisbereich in etwa doppelt so stark wie die von Kaffeesäure. Mit der gleichzeitigen Zunahme des Gallenvolumens wurde die Gallentrockensubstanz erhöht; nach Dosen von 50 mg/kg Chlorogensäure war dieser Anstieg höher als nach 50 mg/kg Kaffeesäure. Da nach beiden choleric wirksamen Substanzen ungefährgleiche Mengen an Gallensalzen ausgeschieden wurden, wird die grössere Feststoffausscheidung nach Chlorogensäure mit dem Höheren Molekulargewicht dieser Substanz in Zusammenhang gebracht.

Die Gallenkonzentrationen an Na^+ , K^+ , Cl^- wurden durch keine der getesteten Substanzen signifikant geändert. Ein spezifischer Effekt von Chlorogensäure oder Kaffeesäure auf den Elektrolytgehalt der Galle kann somit ausgeschlossen werden.

Der choleretische Effekt nach Chlorogensäure und Kaffeesäure war begleitet von z.T. signifikant erhöhten Gallensalzkonzentrationen. Da die vermehrte Gallensalzausscheidung nur teilweise verantwortlich für den stark erhöhten Gallenfluss sein kann, dürfte hauptsächlich die biliäre Ausscheidung der Substanzen die Ursache für ihre choleretische Wirksamkeit sein.

DISKUSSION

E. ILLY : Kann man vielleicht in Ihrem Referat eine Antwort finden, warum gewisse Menschen auf Robustakaffee überempfindlich sind? Sie bekommen ein Effekt wie ein Abführmittel, wenn sie nur eine Tasse Robustakaffee bekommen. Kann das die Ursache sein?

G. CZOK : Es ist ja bekannt, dass die Gallensäuren zu einer Darmperistaltik führen. Es wäre also durchaus denkbar, dass über eine vermehrte Anregung des Gallenflusses, dass es auch zu einer beschleunigten Darmtätigkeit kommt. Das ist auch in der Klinik bekannt. Man gibt ja auch die Choleretika nicht nur, um die Darmperistaltik damit um die Verstopfung zu verhindern.

E. MOHR : Bei der Extraktkaffee-Herstellung, es ist ja im Prinzip den Chlorogensäuregehalt zu senken, würden Sie sagen, dass ein Extraktkaffee dessen Chlorogensäuregehalt um 50% gesenkt ist, besonders geeignet ist für Gallen- und Leberkranke? Oder bedarf das noch weiterer Untersuchungen?

G. CZOK : Ich glaube Dr. Heyden würde mit mir da auch zustimmen, dass man hier keine grundlegende Erklärung geben kann. Es gibt natürlich Fälle wo man keine choleretische Wirkung erzielen soll und ausserdem in anderen Fällen wird natürlich eine Anregung der Gallensekretion also beispielweise, über Chlorogensäure im Kaffee durchaus erwünscht sein.

RAPPORT DE SYNTHESE

(Présenté le 8 juin 1973 par P. NAVELLIER)

Le 6ème Colloque de l'Association Scientifique Internationale du Café arrive à sa fin, et je viens, selon l'usage des précédents Colloques, faire le rapport de Synthèse et tirer quelques remarques. Le Président, sur qui repose une très lourde responsabilité, est Marco Quijano Rico, il a accompli avec le sourire des tâches que nous savons forte ingrates. Il a été aidé par un Comité d'Organisation composé de : Gerhard Fritsch, Pedro Felipe Valencia, Pablo Toro Pinzón, Jaime Ayala Ramírez, German Valenzuela Samper, Norton Young et Augusto Gutierrez Rodriguez. Je voudrais, par nos applaudissements, les remercier de toute la peine qu'ils ont prise et les féliciter des magnifiques résultats obtenus.

La salle du Colloque et ses abords indispensables ont été fort bien choisis et une excellente ambiance a régné pendant toute cette semaine.

Quelques chiffres: Les membres inscrits au 6ème Colloque ont été 175. Les pays représentés ont atteint le chiffre de 23.

L'Allemagne, l'Angleterre, Belgique, Brésil, Canada, Centre Afrique, Colombie, Congo, Costa Rica, Côte d'Ivoire, Danemark, Equateur, Espagne, France, Guatemala, Holland, Italie, Norvège, Portugal, Suisse, Kenya, U.S.A et Venezuela.

Les rapports présentés se sont élevés au nombre d'une quarantaine.

Le Colloque International sur la Chimie des Cafés a été inauguré le 4 de Juin 1973 par le Docteur Hernan Vallejo Mejía, Ministre d'Agriculture, représentant le Président de la République de Colombie; et il nous a accueilli par d'agréables paroles de bienvenue.

Le Président, Marco Quijano Rico lui répond à nom de l'Assemblée. Puis les chants et les danses folkloriques du groupe "Los Luceros de Oiba" communiquèrent immédiatement l'ambiance sympathique et sentimentale de notre réunion.

Le Programme d'Ouverture se termine par une conférence scientifique du Docteur H. Wänke, du Max Planck Institut sur un thème d'actualité qui paraît très éloigné

de nos préoccupations professionnelles mais attendons la suite de ce rapport avant de conclure à l'hétérogénéité de la Science.

Le Professeur Wänke a surtout traité le problème du dosage des constituants chimiques dans les échantillons de pierres lunaires ramenés par les astronautes qui aident à éclaircir l'origine de la Lune, qui aurait été captée dans le champ de gravitation de la Terre. Voilà aussi un point acquis dans nos connaissances pédologiques lunaires : nos agronomes sont en mesure dès maintenant de déterminer la fumure appropriée aux futurs caféiers de notre satellite.

L'après-midi est consacré aux thèmes généraux de la première commission ainsi qu'aux premiers travaux de la deuxième commission : Méthodes d'Analyse et Constitution Chimique.

NAVELLIER entame les débats et nous rappelle les progrès réalisés depuis la création du 1er Colloque, voici maintenant 10 ans, puis de l'ASIC, en faisant une rétrospective des principaux travaux et surtout une mise en évidence des travaux à faire et une extension du rôle de l'ASIC vers les problèmes agronomiques et technologiques

COSTE nous donne une très intéressante causerie sur les investigations agronomiques en particulier dans le domaine de la génétique qui ouvre les portes à des domaines insoupçonnés jusqu'à présent notamment par la culture des tissus. Coste souligne par contre la manque d'imagination des constructeurs de matériel de traitement technologique du café en plantation.

TAPIAS étudie la consommation du café dans les pays industrialisés et établit des modèles économétriques permettant de prévoir les combes de consommation du café.

STREULLI passe en revue exhaustive nos connaissances actuelles sur la composition chimique du café et démontre combien sont encore fragmentaires les notions de chimie acquises jusqu'à présent qui ne suffisent pas pour apprécier les qualités du café.

CHASSEVENT entame les travaux de la seconde commission par son étude sur l'influence éventuelle des diverses fumures sur ces teneurs en acides chlorogéniques et en

caféine des graines de café, mais ne trouve pas de différences significatives.

Mardi, juin 5, 1973

KAISER parlant de l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse dans l'analyse de l'arôme du café présente une bien intéressante communication sur les possibilités de doser des corps à des concentrations de l'ordre $10^{-10}\%$. Grâce à un système astucieux un pic peut être isolé de la masse des autres et être décomposé à son tour par passage sur colonne capillaire.

ROBOZ nous expose la théorie, l'appareillage et les renseignements précieux que peut nous fournir le spectromètre de masse surtout lorsqu'il est couplé en GC/MS.

WAENKE montre l'excellence de la technique de dosage des microéléments par les techniques d'activation avec les neutrons thermiques qui permettent de travailler sans détruire l'échantillon.

QUIJANO RICO applique cette technique au café et mesure la radioactivité induite à l'aide d'un spectromètre à haute résolution de nombreux éléments; c'est l'application en café de la technologie lunaire.

HAHN étudie l'espace de tête des fèves puantes et par comparaison avec les fèves saines arrive à des différences caractéristiques de certains pics, dont le méthanol et l'éthanol sont importants, et d'autres à identifier.

L'après-midi de cette journée chargée voit AMORIM nous parler de la relation entre la teneur en quelques composés organiques et la qualité de la boisson notamment les hydrates de carbone, les composés phénoliques et les protéines avec utilisation intéressante de la technique d'électrophorèse qui a permis d'établir des distinctions qualitatives.

STROBEL dose le 3,4 benzopyrène dans les différents dérivés du café et à l'aide la spectroscopie de fluorescence arrive à doser des quantités de l'ordre de 10^{-9} g et à détecter jusqu'à 10^{-10} g.

VILAR étudie les teneurs en acides chlorogéniques des cafés angolais issus de différentes régions ainsi que l'influence du traitement technologique.

Le travail de, de ROSTOLAN, POISSON et HAMMONIERE sur l'isolement d'un nouveau composé hétérosidique amer de C. Vianneyi est présenté par VINCENT. Un composé cristallisé a été obtenu et les diverses caractéristiques chimico-physiques sont données, mais ne permettent pas encore de donner la structure exacte de ce nouveau composé.

VINCENT présente ensuite une contribution à l'étude des Mascarocoffea qui montrent des variations importantes dans les teneurs en acides gras et stérols par rapport

aux cafés cultivés. Correlation entre teneurs en acides chlorogéniques et caféine.

VAN PELT nous parle d'une concentration par congélation dans des cristallisoirs équipés d'agitateurs permettant d'obtenir des cristaux sphériques à grands diamètres effectifs.

Jeudi, 7 juin 1973

La journée de jeudi extrêmement chargée en communications commence par un travail présenté par RODRIGUEZ concernant l'influence du mode de torréfaction sur la concentration en radicaux libres qui sont déterminés au moyen de la résonance paramagnétique électronique. Travail très intéressant, de même que celui de DIAZ qui travaillant sur la résonance paramagnétique, parviennent à donner des informations intéressantes sur la mobilité et l'état de l'eau au cours des transformations de torréfaction et de vieillissement des échantillons. L'intérêt de la résonance paramagnétique électronique est également démontrée dans les effets de gaz d'équilibre des chambres de lyophilisation sur les échantillons de café.

ANGELUCCI analyse la composition chimique et sensorielle des cafés solubles brésiliens et trouve des variations généralement importantes dans les différents éléments.

RADTKE passe en revue l'état actuel des techniques d'emballage du café et de leur propriétés de rétention d'arôme.

SIVETZ étudie 8 types de torréfacteurs développés ces dernières années ainsi que les caractéristiques des échantillons de café obtenus. L'effet des conditions du "process" sur la rétention d'Arôme dans les extraits de café au cours du séchage sont développés par abondamment.

THIJSEN sur les plans théoriques et pratiques.

ANDRESEN, ORLIN et POULSEN parlent respectivement de 3 types d'appareils de lyophilisation et de leurs avantages.

MENCHU donne une causerie sur la récupération des eaux résiduelles de recyclage lors du traitement du café par voie humide et pouvait grâce aux champignons en particulier *Aspergillus Oryzae*, à obtenir un matériel alimentaire de prix de revient inférieur à celui des protéines de soja ou de poisson.

MULTON nous rapporte les résultats obtenus au cours du stockage en laboratoire du café vert sous différentes conditions de température et d'hygrométrie.

BAUDER nous parle ensuite du stockage du café en vrai par le froid, procédé utilisé sur céréale mais pas encore pour le café.

MARTINEZ présente une communication de RILLING sur l'étude et la construction d'un simulateur d'ambiance demandant une infrastructure très simple et par conséquent d'un bas prix de revient.

OROZCO traite de la purification des eaux résiduelles de traitement du café et d'après les résultats de laboratoire, un projet d'usine de purification a été élaboré. Le "process" consiste en une coagulation à l'aide de chaux vives, à laisser sédimenter et à filtrer. La production de pectines est également envisagée.

HEYDEN signale les divergences de vue existant entre le public et le corps médical quant aux effets négatifs du café boisson sur l'organisme humain.

ULRICH parle des diverses prescriptions médicales concernant le café et fait ressortir la nécessité d'une meilleure information des médecins à ce sujet. La formation d'un groupe de travail pour l'étude de ces problèmes est proposée.

ODELL étudie l'influence des alkylpyrazines sur l'arôme dont les précurseurs seraient les composés hydroxyaminés

GIBSON tente d'établir une corrélation entre les qualités organoléptiques (acidité et les composés volatils des fèves de café notamment le diméthylsulfure qui montre des concentrations nettement différentes selon les origines génétiques.

WURZIGER nous a exposé de méthodes nouvelles d'appréciation de la qualité et de la digestibilité du café.

CZOK nous a entretenus de l'action des acides chlorogéniques, caféique et quinique sur la sécrétion des rats.

L'ensemble de ces rapports apporte une contribution fort vivante à la connaissance chimique du café, mais j'aurai deux remarques à faire.

1. La majorité des auteurs se sont tenus dans les limites de temps qui leur avaient été assignées, et quelques uns ont outrepassé les limites, parfois très abusivement, ce qui retarde l'ensemble des

travaux du Colloque et crée une fatigue aux auditeurs.

2. Notre réunion est un Colloque, et non pas un congrès, c'est à dire qu'il faut laisser un temps suffisant à la discussion des idées exprimées comme ce fut le cas dans nos premiers Colloques. L'échange de vues doit être l'âme des Colloques et non pas seulement l'audition passive des rapports. Des échanges de vues concernant la documentation et l'agronomie ont eu lieu et leurs projets seront soumis à l'Assemblée Générale.

Le "Codex Alimentarius" n'a pas été évoqué ce qui est regrettable et je pense qu'on en parlera la semaine prochaine lors de la réunion à Bogotá de l'Association Internationale de Normalisation (ISO/TC34/SC8/GT2).

Les lourdes tâches du Colloque ont connu le mercredi 6 juin une évasion vers le paradis de la douceur du climat, des fleurs rares, des demeurs pleines de charme, de l'art culinaire paysan local agrémenté de la musique folklorique et d'un remarquable cours sur toute la vie du café depuis la plantation, jusqu'à la tasse que nous avons dégustée et dont ont largement profité les hommes de laboratoire que nous sommes pour la plupart.

Nos vifs remerciements à Mme. et M. Antonio Castilla Samper dont l'exquise hospitalité nous ouvre les portes de la ferme caféière Santa Inés ainsi qu'à la Federación Nacional de Cafeteros de Colombia. Nous avons été quotidiennement honorés par les magnifiques réceptions que diverses organisations du café nous ont offertes et nous remercions tous ceux qui y ont contribué. En fin, une intéressante exposition de matériel technologique que est installée à l'hôtel Bogotá Hilton, sa visite est fort instructive.

En terminant, je tiens à exprimer nos très vifs remerciements aux interprètes qui avec intelligence et patience ont assuré l'excellente compréhension internationale du Colloque et à tous ceux qui, du Secrétariat aux collaborateurs, même invisibles pour nous, ont assuré la bonne marche de ces journées. Il nous reste, Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs à tourner la page de ce brillant Colloque et à songer au suivant.

ALOCUTIONS DE CLÔTURE

René Coste
Institut Français du Café et du Cacao
Paris – France

Monsieur le Président de la Fédération des Producteurs de Café de Colombie,
Monsieur le Président de l'ASIC,
Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs,

Nous voici au terme des journées du 6ème Colloque International sur la Chimie des Cafés, de l'ASIC. Le grand succès de ce Colloque a été ressenti par tous avec une particulière satisfaction d'ailleurs, par ceux qui sont à l'origine de l'ASIC et constatent son développement avec grand plaisir. Ce succès a été évoqué par M. Navellier et également par le Dr. Illy, le grand nombre des participants le niveau scientifique élevé des sujets traités, l'assiduité aux séances, les nombreuses interventions, les discussions animées pendant les pauses café, etc. en sont preuves évidentes.

Ainsi, donc de 6ème Colloque continue la tradition des précédents et comme eux certainement mieux encore renforce la vitalité de l'ASIC et l'intérêt porté dans le monde aux problèmes scientifiques de cette précieuse boisson qu'est le café. Succès scientifique? Certes oui, mais aussi pourquoi, sur un tout autre plan, ne pas évoquer les elans cordiaux de camaraderie professionnelle qui sont nés à la faveur de cette rencontre parmi les quels fleurit quelquefois cette fleur aussi délicate que précieuse entre tous, qu'est l'amitié. C'est au nom de tous, M. le Président de la Fédération, que j'ai reçu l'agréable mission de vous féliciter pour l'organisation exemplaire de ce Colloque et pour son très satisfaisant déroulement. Le mérite en revient certes en grande partie au Président de l'ASIC, le Dr. Quijano Rico, qui aidé par son épouse Mme. Norri Quijano et par ses collaborateurs a dû assumer une très lourde tâche pour résoudre les nombreux problèmes qui furent posés tant sur le plan administratif, que logistique et financier. Il est cependant évident que sans l'appui moral, matériel et financier, sans le soutien de la Fédération rien n'aurait été possible. Mais l'empressement amical que j'apporte à témoigner la grande satisfaction que nous éprouvons, notre Président, ne doit pas nous faire oublier que nous devons tout d'abord exprimer notre

reconnaissance au Gouvernement de la République de Colombie et plus particulièrement à M. le Ministre d'Agriculture pour l'invitation qu'il a bien voulu adresser à l'ASIC lors du Colloque de Lisbonne, de tenir les assises du 6ème Colloque à Bogotá.

C'est bien grâce à ce geste cordial et généreux à l'égard de notre Association que nous sommes réunis ici dans cette belle et animée capitale andine. C'est bien aussi grâce à cette invitation d'un grand pays producteur de café d'excellente qualité, que certains d'entre nous ont pu au cours d'une agréable excursion dans un site splendide visiter pour la première fois une plantation des caféiers et avoir une idée des nombreuses préoccupations des producteurs. Je sais être votre interprète pour prier le Président de la Fédération M. Arturo Gomez Jaramillo de présenter au Gouvernement colombien et particulièrement à M. le Ministre d'Agriculture qui, représentant le Président de la République, nous a honorés de sa présence à la Séance d'Ouverture du Colloque, le témoignage de nos sentiments déférents et très reconnaissants.

C'est au Président de la Fédération de Producteurs de Café de Colombie que je m'adresse maintenant pour lui dire combien nous avons apprécié l'accueil si cordial, si empressé que les dirigeants de cet organisme et ses collaborateurs nous ont réservé. Cet hommage, auquel s'associent les épouses des participants, objet également des plus délicates attentions, s'adresse aux côtés de la Fédération aux organisateurs des nombreuses réceptions qui ont égayé nos assises: Industria Nacional de Productos Alimenticios, la Industria Colombiana de Café, COLCAFE, je ne peux pas oublier d'accorder une mention toute spéciale à l'ICO (Organisation Internationale du Café) qui siège à Londres dont la généreuse contribution financière a certainement enlevé quelques soucis à notre Président. Ces remerciements s'adressent aussi aux Sociétés qui ont bien voulu apporter un soutien financier.

Je voudrais enfin associer au témoignage de nos reconnaissances tous ceux, et ils sont nombreux, qui, par

leur travail et leur devouement, ont contribué au succès de cette réunion, qu'il s'agisse d'un service d'accueil et d'information, des dactylographes etc., et bien entendu des interprètes qui se sont acquittées d'une tâche in grate à notre entière satisfaction.

Acceptez encore M. le Président de la Fédération et

vous M. le Président de l'ASIC, nos très vifs et très chaleureux remerciements. Soyez certains que le Colloque de Bogotá occupera dans nos souvenirs une place de choix.

Vive la Colombie,
Vive l'ASIC,
Vive le café.

Arturo Gomez Jaramillo
Federación Nacional de Cafeteros de Colombia
Bogotá Colombia

Señor Doctor Marco Quijano Rico, Presidente del Coloquio,
Señores Participantes,
Señoras,

Me es particularmente grato, tener la oportunidad de dirigir a tan distinguido auditorio, unas palabras con motivo de la clausura del Sexto Coloquio Internacional sobre la Química de los Cafés y con este motivo deseo destacar algunos aspectos de esta reunión que considero de particular importancia.

El hecho de que este Sexto Coloquio se hubiera realizado por primera vez en un país productor y específicamente en Colombia, lo cual consideramos un altísimo honor.

La presencia entre nosotros de un grupo de científicos de tan alto nivel, ha estimulado directa y eficazmente a todo el personal que en Colombia dedica su actividad a la investigación y muy particularmente al dedicado a las investigaciones sobre el café. Este es un hecho que traerá positivos resultados en el futuro. No crean que se trata de una frase literaria. El personal colombiano que ha participado en el Coloquio me ha señalado, en forma categórica, su reacción muy positiva y entusiasta por el estímulo que han recibido de parte de ustedes y las vinculaciones y amistades que han logrado establisher.

Hace muchos años que Colombia adelanta diversas investigaciones sobre el café que, naturalmente, han estado orientadas hacia los aspectos de la producción, control de enfermedades, etc. hasta llegar al nivel del café verde que ha sido la forma tradicional como se ha ex

portado nuestro producto.

En los últimos años la industria privada, nacional e internacional, ha creado importantes fábricas de café procesado y recientemente la Federación Nacional de Cafeteros montó una planta de Café Liofilizado. Todo esto requiere de personal científico, especializado en nuevos aspectos de la investigación sobre el café y cada vez necesitaremos una mayor colaboración y asistencia técnica de los organismos con los que ustedes trabajan y particularmente solicito desde este momento su bondadosa atención a las peticiones que sin duda deberemos hacerles en el futuro y que esperamos nos quieran atender, como una nueva colaboración de los países avanzados industrialmente hacia aquellos que aún están en proceso de desarrollo.

Finalmente y aun cuando no tengo autoridad en el campo técnico mi larga vinculación de más de un cuarto de siglo, a la actividad cafetera, me autoriza a felicitarlos muy calurosamente por el éxito que ha tenido este Coloquio. El intercambio de ideas y conocimientos, las relaciones establecidas y los nuevos campos que se han abierto, gracias a los extraordinarios trabajos presentados demuestran que fué un acierto de la Asociación Científica Internacional del Café la decisión de organizar regularmente este tipo de certámenes.

Para terminar, Señor Presidente, de la manera más cordial deseo a todos los visitantes un feliz viaje de regreso a sus países y les manifiesto que dejan aquí, todos y cada uno de ellos, a un grupo de amigos y de admiradores permanentes.

Mil Gracias.

M. Quijano Rico
Presidente de la ASIC

Doctor Arturo Gomez Jaramillo,
Señoras y Señores,

Es para mí un gran placer en este momento, al término de este Sexto Coloquio Internacional sobre la Química de los Cafés, agradecerles de la manera más cordial el haber venido numerosos, de países distantes, para ilustrarnos y fertilizar a la investigación Científica colombiana, que tanto necesitamos. En este momento tengo muy presente la diapositiva que nos mostró el Profesor

Wänke, en el cual veíamos a la tierra desde la luna, como un planeta vivo y hermoso. Aquí en esta nueva época en que vivimos, sin fronteras y con distancias cada vez más pequeñas ustedes nos acompañan en este momento y ha sido un placer increíble el haberlos tenido con nosotros y el poder constatar el éxito de este Sexto Coloquio.

Muchas Gracias,

Gráficas CARMAN Ltda. Calle 19 No. 44-10 Bogotá, D. E. - Colombia