

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Tekniikan kandidaatintyö

Kofeiinin poisto kahvipavuista eri uuttomenetelmillä

Tekijä: Topias Luoma
Ohjaaja: Tuomo Sainio
Lappeenranta 2018

Tiivistelmä

Kofeiinin poisto kahvipavuista eri uuttomenetelmillä

Hakusanat: kofeiini, kofeiiniton kahvi, liotinuutto, ylikriittinen hiilidioksidi, vesiuutto, uuttolaitteisto, aktiivihiili

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Tässä kandidaatintyössä käsitellään kofeiinittoman kahvin valmistusprosessia. Nykyaikana kaikki ylimääräinen, kuten erilaiset säilöntä- ja väriaineet, pyritään karsimaan pois käytetystä ravinnosta. Tämän myötä myös kofeiini on noussut puheenaiheeksi maailmalla. Kofeiini aiheuttaa riippuvuutta, sekä muitakin haittavaikutuksia runsaan käytön seurauksena. Tämän vuoksi kofeiinin uuttoprosessi on noussut tärkeäksi. Kofeiinittoman kahvin osuus maailmalla kulutetusta kahvista onkin jo noin 10%. Työn tarkoituksena on esitellä käytetyimmät kofeiinin uuttamismenetelmät, ja esitellä niissä käytetyt laitteistot, sekä niiden toiminnan peruseräatteen. Kautta aikojen käytetyimpiä kofeiinin uuttomenetelmiä on liotinuutto, vesiuutto ja ylikriittinen fluidiuutto. Näistä menetelmistä esitettyjen tutkimuksien perusteella ylikriittisellä hiilidioksidilla päästään korkeimpiin kofeiinisaantoihin, ja liotinuutolla päädytään huonoimpiin. Liotinuuttoa ei ole kylläkään käytetty lähes 50 vuoteen, jonka vuoksi esitetyt tulokset ovat todennäköisesti heikompia, mitä ne olisivat modernin ajan laitteilla. Moderneilla laitteistoilla liotinuutto voi tehdä paluun kofeiinittoman kahvin valmistukseen, jos keksitään jokin toimiva orgaaninen liotin, joka ei ole haitallinen ihmisille. Laitteistojen ja raaka-aine kustannusten puolesta ylikriittinen uuttolaitteisto on kallein, ja vesiuuttolaitteisto halvin. Vesiuutto on vaihtoehtoista ekologisin, ja liotinuutto haitallisista ja ongelmallisista teollisuudelle. Myös hiilidioksidilaitteisto aiheuttaa ongelmia teollisuudelle äärimmäisten reaktio-olosuhteiden vuoksi. Esitettyjen tulosten perusteella liotinuutto ei ole tämän hetkessä maailmassa lainkaan käytännöllinen, vesiuutto sopii hyvin pienemmille yrittäjille, ja hiilidioksidiuutto sopii hyvin suuren mittakaavan kahvin valmistajille.

Tekijä: Topias Luoma

Ohjaaja: Tuomo Sainio

Lappeenranta 2018

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	4
2 KAHVI JA KOFEINI	5
2.1 Kofeiini aineena.....	5
2.2 Kahvin valmistusprosessi	6
3 KOFEININ UUTTOPROSESSI	7
3.1 Uuttoprosessi	7
3.2 Eri uuttomenetelmät.....	8
3.2.1 Liuottimilla uuttaminen.....	8
3.2.2 Vesiuutto	13
3.2.3 Ylikriittinen CO ₂ - uutto.....	15
3.2.4 Muut menetelmät	16
3.3 Uttolaitteistot.....	16
3.3.1 Liuotinuutto.....	16
3.3.2 Vesiuutto	19
3.3.3 Ylikriittinen CO ₂ - uutto	21
4 MENETELMIEN VERTAILU	23
4.1 Prosessit ja hyötysuhteet	23
4.2 Etiikka ja työturvallisuus	24
5 TULEVAISUUS	25
5.1 Nykyinen suunta.....	25
5.2 Uudet mahdolliset menetelmät.....	26
6 JOHTOPÄÄTÖKSET	26
7 YHTEENVETO	27
LÄHDELUETTELO	29

1 JOHDANTO

Nykyaikana ihmisille on tärkeää, kuinka paljon lisäaineita ja esimerkiksi kaloreita käytetty ravinto sisältää. Mahdollisimman lisäaineeton ravinto on tärkeää, ja se on yksi tärkeä kriteeri valittaessa ostettavaa tuotetta. Kahvi on erittäin suosittu juoma sen kofeiinista johtuvan piristävän vaikutuksen vuoksi, mutta nyt kun kaikki ylimääräinen pyritään tiputtamaan pois ruokavaliosta, on kofeiinittoman kahvin kysyntä kasvanut. Kofeiinin riippuvuutta aiheuttava vaikutus ja esimerkiksi rytmihäiriöiden ilmaantuminen runsaalla käytöllä (Ashihara, Crozier 2001) ovat syitä, joiden vuoksi kofeiiniton kahvi on kysyttyä. Kun ihmiselle on syntynyt jonkun asteinen riippuvuus kofeiinin vuoksi kahviin, ei välttämättä edes lopulta huomaa, onko kahvissa kofeiinia vai ei. Eräässä ihmisen reaktionopeutta käsittelevässä tutkimuksessa testihenkilöille juotettiin kofeiinitonta kahvia. He toistivat reaktionopeustestin ennen ja jälkeen kahvin juomisen, ja heidän reaktioaikansa lyhentyi, vaikka kahvissa ei ollutkaan kofeiinia (Fukuda, Aoyama 2017). Säännöllisesti kahvia juovat henkilöt juovat sitä varmasti myös maun puolesta, jolloin kofeiinittomallekin kahville löytyy kysyntää. Kofeiinittoman kahvin osuus maailmalla kulutetusta kahvista on tällä hetkellä noin 10% (Dessalegn, Labuschagne et al. 2008).

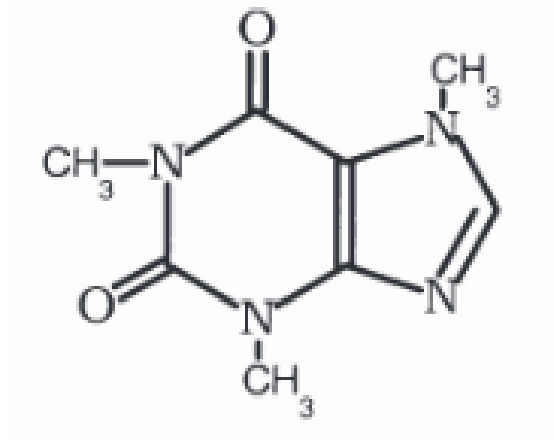
Kofeiinittoman kahvin valmistus tuottaa enemmän kuluja verrattuna normaalin kahvin valmistukseen, koska kahvipapujen kuljettaminen paikasta toiseen aiheuttaa esimerkiksi polttoaineen kulutuksen ja logistiikan vuoksi lisäkustannuksia. Prosessissa syntyy kuluja myös esimerkiksi liuottimista, sähköstä ja polttoaineesta, joita kuluu kofeiinin poistamisessa. Lopulta kuitenkin valmiiden kahvipakkausten hinnoissa ei ole juurikaan eroa normaalin kahvipaketin hintaan verrattuna. Esimerkiksi Café Brittin Costa Rican dark roast 2Lb maksaa tismalleen saman verran, kuin heidän vastaava kofeiiniton tuote. (Café Britt 2018.) Tämä johtuu siitä, että kahvipavuista erotettu kofeiini voidaan myydä eteenpäin virvoitusjuomavalmistajille.

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on kertoa yleisesti kofeiinista ja kahvin valmistusprosessista, jonka jälkeen käsitellään vaihteittain käytetyimmät kofeiinin uuttamismenetelmät. Menetelmien yksityiskohtaisen käsittelyn jälkeen pyritään pääsemään tulokseen, mikä menetelmistä on paras kullakin osa-alueella. Tulosten perusteella tehdään johtopäätös, mikä eri uuttomenetelmistä on tällä hetkellä käyttökelpoisin, ja mitä tulevaisuus kofeiinin uuttoprosessissa voisi tuoda tullessaan.

2 KAHVI JA KOFEIINI

2.1 Kofeiini aineena

Kofeiini, eli 1,3,7-trimetyyliksantiini on väritön huoneenlämmössä jauhemainen alkaloidi. Kofeiinin rakennekaava on esitetty kuvassa 1. Kofeiinia löytyy luonnosta kahvi-, tee- ja kaakaokasveista, joista sitä päätyy jalostuksen kautta moniin arkisiin tuotteisiin, kuten kahviin, energiajuomiin ja limonadeihin. Kasvit muodostavat kofeiinia pitkien synteesiketjujen lopputuotteena. Kahvipavuisissa kofeiini on sitoutuneena happoihin. Nautittuna kofeiini nostaa ihmisen aktiivisuutta ja vähentää väsymyksen tunnetta. Kofeiini myös vapauttaa mielihyvää tuottavia aineita, jonka johdosta kofeiini aiheuttaa riippuvuutta. Kofeiinin on myös todettu aiheuttavan esimerkiksi rytmihäiriöitä suuremman käytön seurauksena. Ihmisruumis tottuu kuitenkin kofeiiniin jatkuvalla kahvin käytöllä, eikä se aiheuta juurikaan mitään oireita ihmiselle, joka juo runsaasti kahvia. (Nehlig, Daval et al. 1992.) (Ashihara, Crozier 2001.) Kofeiinittoman kahvin terveysvaikutuksista on myös tehty tutkimuksia, joissa on tutkittu esimerkiksi kofeiinittoman kahvin ja normaalin kahvin vaikutuksia eläinkokeilla. Eräässä tutkimuksessa on todettu kofeiinittoman kahvin nauttimisen nostavan munuaisen adensiiniarvoja, joka helpottaa nukahtamista (Rybakowska, Milczarek et al. 2018). Tämä näyttäisi siis kofeiinittoman kahvin vaikuttavan ihmiseen päinvastaisella tavalla verrattuna tavalliseen kahviin. (Spiller 1998.) (Pubchem 2018.)

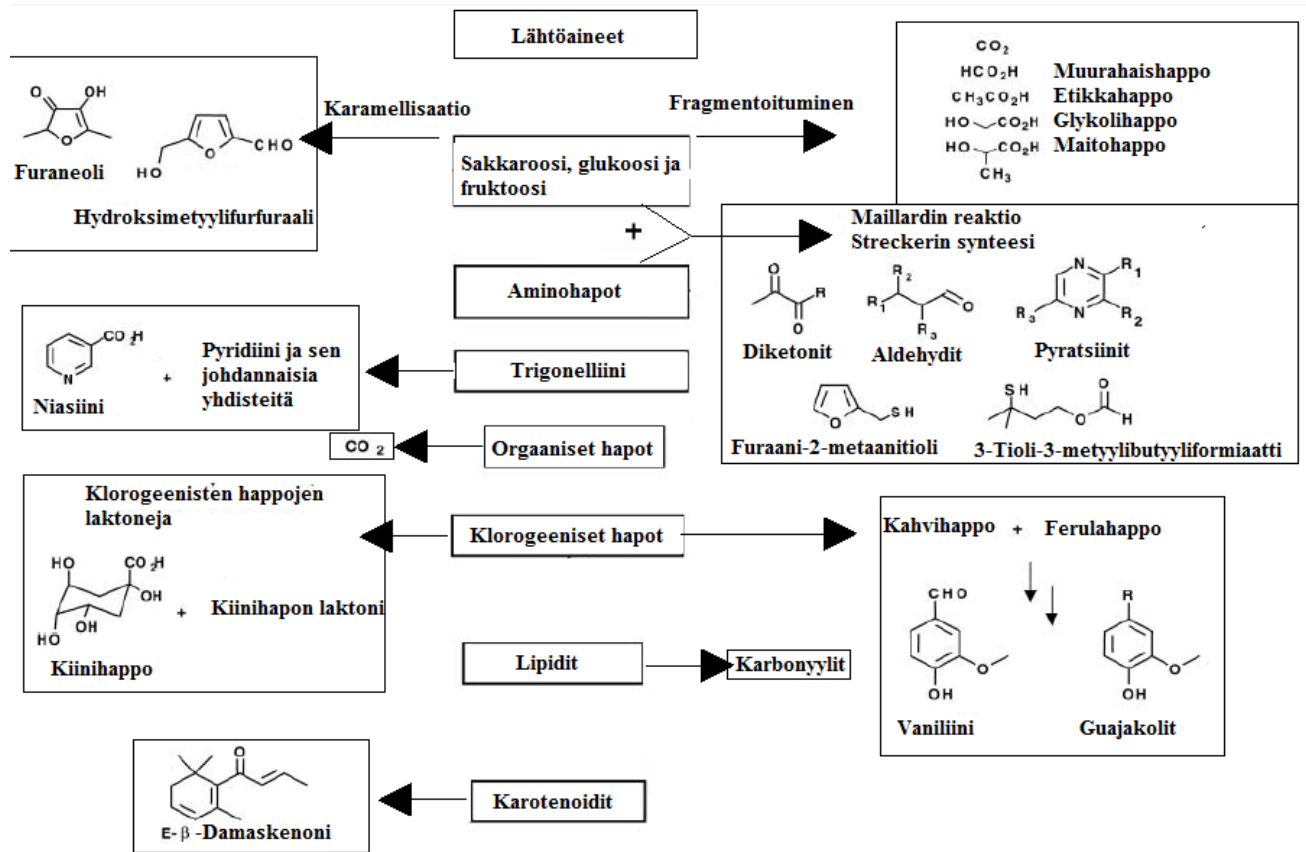


Kuva 1. Kofeiinin rakennekaava (Ramalakshmi, Raghavan 1999)

2.2 Kahvin valmistusprosessi

Kahvipapuja kasvaa kahvipensaissa, jotka kasvavat maailman subtrooppisella ja trooppisella vyöhykkeellä. Suurin kahvintuotanto on tällä hetkellä Etelä-Amerikassa. Raa'at kahvipavut sisältävät alkoholeja, alkaloideja, hiilivetyjä ja orgaanisia happoja. Kahvin valmistus alkaa kahvipapujen keräämisellä kahvipensaista raakoina vihreinä papuina. Keräämisen jälkeen kahvipavut pestään ja puhdistetaan roskista. Tässä välissä pavut lähetetään kofeiinin poistoprosessiin, jos on kyseessä kofeiinittoman kahvin valmistus. Kofeiinin poistoprosessi tehdään usein jossain muualla, kuin varsinaisessa kahvin valmistuspaikassa (Café Britt 2018.) Näin pystytään välttää esimerkiksi ongelmia kemikaalien säilytyksen kanssa, koska lähettyvillä on ruoka-aineita. Erotusprosessista saatu kofeiini myydään virvoitusjuomateollisuuteen, ja kofeiinittomat kahvipavut ovat valmiina paahtoprosessia varten. Raa'at pavut paahdetaan noin 200°C lämpötilassa ja paahtoprosessi kestää noin 10-15 minuuttia. Paahtoprosessissa ensin pavuista haihtuu niihin jäänyt kosteus. Tämän jälkeen pavussa oleva sakkaroosi pilkkoutuu lämmön johdosta glukoosiksi ja fruktoosiksi. Nämä sokerit reagoivat pavuissa olevien aminohappojen kanssa ja muodostavat esimerkiksi erilaisia aldehydeja ja diatsiineja. Myös muut raaissa kahvipavuissa olevat yhdisteet reagoivat moniksi erilaisiksi reaktiotuotteiksi. Näiden reaktioiden seurauksena vapautuu runsaasti hiilidioksidia, happea ja typpeä. Nämä reaktiot ovat erityisen tärkeitä kahvin maun kannalta, koska kemiallisista reaktioista muodostuneet yhdisteet määrittävät, mille valmis kahvi maistuu. Kahvipavuissa paahton aikana tapahtuvia reaktioita on esitetty tarkemmin kuvassa 2. Jos raaista kahvipavuista valmistettaisiin kahvia, ei se maistuisi juuri millekään, koska näitä yhdisteitä ei ole silloin muodostunut. Onkin tärkeää, ettei kofeiinin uuttoprosessissa liukenisi näitä kahvin aromeille tärkeitä komponentteja. Tärkeimpiä reaktioiden kannalta on kahvipavuissa olevat sokerit ja aminohapot, joiden reaktioista syntyy useita erilaisia kahvin aromeille tärkeitä aineita, kuten pyrasiineja. Paahtetut pavut jäädytetään, jonka jälkeen pavut ovat valmiina jauhatusta varten. Pavut jauhetaan vasta paahtoprosessin jälkeen todennäköisesti siksi, että paahtossa vapautuvat aromiset reaktiotuotteet pysyvät paremmin kahvipavuissa. Hienojakoisena pavusta myös liukenisi uuttoprosessissa enemmän kahvin aromeita tuottavia aineita kofeiinin mukana pois. Näin voidaan saada myös samasta kahvilajista itsejauhattavaa kahvia markkinoille. Jauhatuksen

jälkeen kahvi on valmiina pakkaamista ja myyntiä varten. (Yeretzian, Jordan et al. 2002.)
(Dessalegn, Labuschagne et al. 2008.)



Kuva 2. Kahvipavussa tapahtuvia reaktioita paahtoprosessin aikana. (Yeretzian, Jordan et al. 2002)

3 KOFEIININ UUTTOPROSESSI

3.1 Uuttoprosessi

Kofeiinitonta kahvia valmistaessa kofeiinin poistoprosessi tehdään ennen papujen paahtamista, koska paahtamisen jälkeen kahvipapuja ei pystytä enää turvottamaan vedellä. Kun pavut turvotetaan vedellä, niiden huokoset avautuvat, jonka seurauksena kofeiini diffusoituu

helpommin. Turvotetut pavut viedään uuttoprosessiin, jossa vaihtoehtoja ovat liuotinuutto, vesiuutto tai ylikriittisen fluidin käyttäminen. Ylikriittisen fluidin ja liuottimien käyttäminen ovat molemmat melko tehokkaita menetelmiä, mutta niissä on myös paljon huonoja puolia verrattaessa melko neutraaliin vesiuuttoon. Kun uuttoprosessi on valmis, raa'at pavut viedään paahdettavaksi, jonka jälkeen ne ovat valmiina kahvia varten. Papujen paahtaminen tapahtuu noin 200°C, jonka seurauksena pavuissa olevat aineet alkavat reagoida keskenään. Liuotinuuton vuoksi tämä korkea lämpötila on myös tärkeä, koska se on korkeampi kuin minkään käytetyn liuottimen kiehumispiste. Näin saadaan varmistettua, ettei haitallisia liuottimia joudu valmiin kahvin joukkoon. Pavuista erotettu kofeiini kerätään talteen vielä tämän jälkeen muista prosessissa käytetyistä aineista, jonka jälkeen se myydään jatkokäyttöön esimerkiksi energiajuomiin ja limonadeihin. (Ramalakshmi, Raghavan 1999.) (Yeretzian, Jordan et al. 2002.)

3.2 Eri uuttomenetelmät

3.2.1 Liuottimilla uuttaminen

Kofeiinin uuttoprosessi aloitetaan aina huuhtelemalla kahvipapuja vedellä tai vesihöyryllä, jolloin papujen huokoset avautuvat. Näin kofeiini saadaan tehokkaasti poistettua kokonaisuudessaan pavusta. Kofeiini on kahvipapujen sisällä sitoutuneena happoihin, ja huokosten ollessa auki, kofeiini liukenee helpommin irti hapoista. Kun pavut on turvotettu, kofeiinin uuttamiseen liuottimilla on kaksi vaihtoehtoa. Kofeiini voidaan poistaa pavuista suoraan liuottimella kiinteä-neste uuttona, tai sitten kofeiini liuotetaan ensin veteen, jonka jälkeen uuttaminen suoritetaan epäsuoralla menetelmällä neste-neste uuttona. Nestefaasin kautta suoritettava uutto on yleisesti pidetympi vaihtoehto, jottei haitallinen liuotin pääse suoraan kosketuksiin kahvipapujen kanssa. Epäsuoralla menetelmällä kahvipavuista saadusta uuteliuksesta voidaan myös haihduttaa vesi pois, ja kofeiinin uutto voidaan suorittaa kiinteä-neste uuttona. (Hudak, Mahlmann 1978.) Kofeiinia liuottaessa käytetään orgaanisia liuottimia, koska niillä saadaan liuotettua tehokkaasti poolittomia aineita, kuten kofeiini (Hildebrand 1916). Kun kahvipavuista liuotetaan kofeiinia orgaanisella liuottimella, liuotin priorisoi

kofeiinin liuotusta, jonka jälkeen se alkaa liuottaa myös muita kiintoaineita. Orgaanisten liuottimien tunnusmerkkejä ovat hiiliketjut ja matalat kiehumispisteet. Kofeiinin liukoisuuksia useissa eri liuottimissa on esitetty taulukossa I. (Ramalakshmi, Raghavan 1999.) (Kazi 1982.) Suurimmat liukoisuudet käytetyistä orgaanisista liuottimista ovat kloroformilla ja dikloorimetaanilla. Liukoisuuksista voidaan saada suuntaa antavia tuloksia, mitkä liuottimista on tehokkaimpia. Pelkän liukoisuuden perusteella ei kuitenkaan voida olla täysin varmoja siitä, vaikuttaako esimerkiksi prosessiolosuhteissa oleva kosteus kofeiinin liukoisuuteen jollakin liuottimella. Jotkut liuottimet voivat myös liuottaa kahvipavun muita kiintoaineita tehokkaammin kuin toiset. Tämä voi taas vaikuttaa negatiivisesti valmiin kahvin aromeihin. Käytetyin liuotin ennen 1970-lukua oli dikloorimetaani, jonka jälkeen prosessissa alettiin käyttää etyyliasettaattia (Ramalakshmi, Raghavan 1999). Koska liuotinuuttomenetelmien käyttäminen on lopetettu kemikaalien haitallisuuden vuoksi, ei uuttomenetelmistä löydy nykyaikaisia uuttolaitteistoja vastaavaa dataa.

Taulukko I. Kofeiinin liukoisuuksia orgaanisissa liuottimissa. (Ramalakshmi, Raghavan 1999) (Jones, Coogan 1978)

Liuotin	Liukoisuus % (g/l)	Lämpötila (C°)
Trikloorietyleeni / Dietyylisukkinaatti	1,5	29
Dikloorimetaani	9,0	33
Kloroformi	15,0	25
Dikloorietyleeni	1,8	25
Asetoni	2,0	25
Etyylialkoholi	1,5	25
Etanoli	4,0	77
Etyylieetteri	0,2	20

Kofeiinin liukoisuuden lisäksi tärkeimmät liuottimen tehokkuuteen vaikuttavat tekijät ovat käytetty lämpötila ja aika. Taulukossa II on esitetty etyyliasetaatilla suoritettujen kahvipapujen liuotuksen kofeiinisaantoja, sekä liuenneiden kiintoaineiden osuutta lämpötilan ja liuotusajan funktiona. Mittaukset on suoritettu suoralla liuotinuuttomenetelmällä kahdessa eri lämpötilassa ja kahdella eri uuttoajalla. (Ramalakshmi, Raghavan 1999.)

Taulukko II. Etyyliasetaatilla liuotettujen kahvipapujen kofeiinisaantoja ja kokonaisuudessa liuenneiden kiintoaineiden osuuksia lämpötilan ja uuttoajan funktiona. Kokeet on tehty kahvipapujen ja liuottimen faasisuhteen ollessa 1:5. (Ramalakshimi, Raghavan 1999)

Liutusaika (h)	Lämpötila (°C)	Kofeiinisaanto (%)	Kiintoaineista liuennut (%)
8	27	37-39	9-10
14	27	42-44	14-15
8	~100	62-64	34-36
16	~100	78-80	40-42

Uuton tuloksia tarkasteltaessa huomataan, että lämpötila nostaa erittäin merkittävästi kofeiinin liukoisuutta. Kun lämpötilaa nostetaan noin 70°C, kofeiinisaanto lähes kaksinkertaistuu kahdeksan tunnin uuttoajalla. Kun tarkastellaan liuotusajan vaikutusta uuttoprosessiin, huomataan, että liuotusajan kaksinkertaistaminen nostaa kofeiinin liukoisuutta ainoastaan noin 15% korkeammassa lämpötilassa. Tämä johtuu siitä, että säiliössä oleva liuotin on lähes kylläinen kofeiinista, eikä pysty tehokkaasti liuottamaan enempää. Nähdään myös, että lämpötilan nostaminen kasvattaa merkittävästi muiden kiintoaineiden kuin kofeiinin liukenemistä liuottimeen. Tämä on kahvin valmistuksen kannalta huono asia, koska muissa kiintoaineissa on kahvin maun kannalta tärkeitä komponentteja.

Suoran uuton menetelmässä raakoja kahvipapuja käsitellään suoraan käytetyllä liuottimella. Suora uuttomenetelmä perustuu siihen, että käytettävä liuotin liuottaa haluttavan komponentin tehokkaammin, kuin muita kiintoaineita kahvipavun sisältä (McCabe, Smith et al. 2005). Orgaaniset liuottimet ovat siis erittäin toimivia tässä tapauksessa, koska kahvipavun sisältämät aineet, kuten erilaiset hapot ovat poolisia, jolloin orgaaninen liuotin reagoi ensimmäiseksi poolittoman kofeiinin kanssa (Hildebrand 1916). Orgaaniset liuottimet liuottavat kahvipavuista kuitenkin myös esimerkiksi tehokkaasti lipidejä (IUPAC 1997), sekä heikosti sokereita (PUBCHEM 2018) ja trigonelliineitä (Henry 1949). Kahvin lopullisten aromien kannalta tärkeimpiä ovat sokerit, sekä aminohapot, joita orgaaniset liuottimet eivät liuota niin suurissa määrin, että se vaikuttaisi merkittävästi kahvin makuun. Riippuen prosessissa käytetystä liuottimesta, liuotusaika on noin 5-15 tuntia. Suorassa liuotinuutossa kokonaiset kahvipavut asetetaan suljettuun säiliöön, johon lisätään ensin vähän vettä, jonka jälkeen astia täytetään käytettävällä liuottimella. Prosessin aikana kahvipavussa oleva kofeiini liukenee lisättyyn

liuottimeen. Liuotuksen jälkeen kofeiinia sisältävä liuos voidaan poistaa säiliöstä ja viedä erotusprosessiin, jossa kofeiini poistetaan liuottimesta. Tämä prosessi voidaan toistaa useita kertoja panosreaktiona, jotta liukeneminen pysyisi mahdollisimman tehokkaana. Näin pystytään nopeuttamaan liuotusprosessia, mutta liuottimen kulutus kasvaa. Kofeiini saadaan erotettua liuottimesta, esimerkiksi haihuttamalla nestefaasi pois, jolloin kofeiini palaa takaisin kiinteään muotoonsa. Tämän jälkeen pavut käsitellään vesihöyryllä, jolloin jäljelle jääneet liuottimet höyrystyvät pois. Papujen paahtovaiheessa loput liuottimet haihtuvat pois korkean lämpötilan johdosta. Useimmiten tässä menetelmässä käytetään etyyliasettaattia, koska se ei ole yhtä haitallinen kuin dikloorimetaani. Tämä on otettava huomioon erityisesti tässä menetelmässä, koska liuotin on suoraan kosketuksissa kahvipapuihin. Etyyliasetaatilla on kuitenkin matalan leimahduspisteen vuoksi omat vaaransa teollisen mittakaavan prosessissa. Suoralla liuotinuuttomenetelmällä käytettäessä lähes 100°C etyyliasettaattia, 16 tunnin uutolla päästään noin 80% kofeiinisaantoon panosreaktorilla. Kokeessa kahvipapujen ja etyyliasetaatin suhde oli 1:5. (Ramalakshmi, Raghavan 1999.) (Kazi 1982.) Tämä on erittäin heikko tulos liuotinuutolta, mutta on otettava huomioon tämän olevan koko 16 tuntia yksi ja sama liuos. Tämän seurauksena kofeiinin liukoisuus heikkenee merkittävästi loppua kohden, kun kofeiinin konsentraatio kasvaa liuottimessa.

Taulukon II perusteella tehtyjen havaintojen suhteen olisikin liuotusolosuhteita valittaessa optimaalisinta ottaa lämpötilaksi esimerkiksi alle 30°C ja käyttää liuotinta, jossa kofeiinin liukoisuus on hyvä matalassakin lämpötilassa. Liuotusajaksi kannattaisi valita niin lyhyt aika, ettei kofeiinin liukoisuus ehdi hidastua niin paljon kuin taulukossa tehdyissä tutkimuksissa. Kun liuotusaika on kulunut, liuotin voidaan poistaa ja vaihtaa uusi kofeiiniton liuotin tilalle. Etyyliasettaatti ei myöskään ole tehokkaimpia mahdollisia liuottimia kofeiinin liuotukseen. Nykyaikana prosessi myös tehtäisiin todennäköisesti tehokkaammalla laitteistolla. Prosessissa käytettäisiin jotain jatkuvatoimista liuotusmenetelmää, jossa käytettävä liuotin kulkee koko ajan kiintoainekerroksen läpi. Näin liuottimessa on koko ajan mahdollisimman pieni konsentraatio kofeiinia, jolloin liuotin pitää liuotustehonsa mahdollisimman korkeana. Kun ulostulevan liuottimen kofeiinipitoisuus on riittävän pieni, voidaan liuotus lopettaa (McCabe, Smith 2005).

Epäsuorassa uuttoprosessissa kahvipapuja liuotetaan kuumassa vedessä useita tunteja, jonka jälkeen kaikki kofeiini, sekä makuesanssit ovat poistuneet kahvipavuista. Vedellä kahvipavuista

liukenee veteen pääasiassa sokereita (PUBCHEM 2018) ja erilaisia aminohappoja (Dunn, Ross et al. 1933). Juuri nämä komponentit ovat tärkeimpiä kahvin lopullisen maun kannalta, jonka vuoksi on tärkeää saada palautettua mahdollisimman tehokkaasti ne takaisin kahvipapuihin prosessin jälkeen. Tästä saadusta liuksesta käytetään jatkossa nimeä makuliuos. Liutuksen jälkeen vesifaasiin lisätään orgaaninen liuotin. Liuotin sitoo kofeiinin nesteestä itseensä, jonka jälkeen liuksesta tislataan liuotin ja kofeiini pois. Kofeiini ja liuotin saadaan erotettua toisistaan haihduttamalla. Epäsuoralla menetelmällä on myös käytetty menetelmää, jossa ensin pavuista uutettu makuliuos haihdutetaan kiinteäksi jauheeksi, jonka jälkeen tämä kiinteä jauhe käsitellään liuottimella. Liutuksen jälkeen kofeiinittomaan jauheeseen lisätään uudelleen vettä, ja tämä uusi makuliuos palautetaan papujen kanssa samaan astiaan, imeytymään takaisin papuihin (Hudak, Mahlmann 1978). Epäsuora liuotinuutto perustuu myös orgaanisen liuotimen tehokkuuteen kahvipavun sisältämiin yhdisteisiin (McCabe, Smith et al. 2005). Jäljelle jäänyt vesiliuos lisätään takaisin kahvipapujen kanssa samaan säiliöön, jolloin suurin osa sokereista ja aminohapoista imeytyy takaisin papuihin. Kun liuos on imeytynyt, pavut viedään paahdettavaksi, jolloin ylimääräinen neste haihtuu pois (Ramalakshmi, Raghavan 1999). Dietyylisukkinaatilla uuttaessa epäsuoralla liuotinmenetelmällä päästään yhdellä uutolla makulioksessa noin 0,73% kofeiinipitoisuuteen, ja 10 uutolla noin 0,07% kofeiinipitoisuuteen. Makulioksen kofeiinipitoisuus tutkimuksen alussa oli 1,04%. Uuttoaikana käytettiin 50 minuuttia ja lämpötilana 90°C. (Jones, Coogan 1978.) Noin kahdeksan tunnin uuttoajalla saatiin siis poistettua 93% kofeiinista makuliuksesta. Tämä on jo melko hyvä tulos, mutta tämän kahdeksan tunnin uuttoprosessin lisäksi prosessissa on suoritettava vielä ensimmäinen vesiuutto kahvipavuille, sekä makulioksen imeytys takaisin kahvipapuihin uuton jälkeen. Näihin prosesseihin kuluu varmasti lähes toinen kahdeksan tuntia, jolloin prosessiaika on yhtä pitkä kuin suoralla uutolla esitetystä tapauksesta. Tässäkin menetelmässä neste-nesteuutto suoritettaisiin nykyään todennäköisesti vastavirtakolonissa, jossa makuliuos ja liuotin saataisiin paremmin kosketuksiin keskenään, ja uuttoaika lyhenisi (McCabe, Smith 2005).

Dikloorimetaani eli metyleenikloridi oli yleisin liuotin ennen 1970 lukua. Kahvin sisältämän metyylikloridin raja on kuitenkin erittäin tiukka 0,001% (U.S. Food and Drug Administration 2017), jonka vuoksi sen käyttö liuottimena on lopetettu. Dikloorimetaani on myös haitallista esimerkiksi hengitysilmassa tai ihokosketuksessa, jonka vuoksi sen käyttäminen teollisessa

mittakaavassa tuottaa vaivaa organisaatiolle. Dikloorimetaani on myös ollut perinteinen kofeiinin liuotin teeledillä. (Kazi 1982). (Jaber-Vazdekis, Gutierrez-Nicolás et al. 2006.)

Etyyliasettaatti nähdään kofeiinin uuttoprosessiin erittäin hyvin sopivaksi, koska se on luonnollinen yhdiste, jota löytyy esimerkiksi useista hedelmistä. Sen valmistaminen on teollisesti helppoa, eikä sillä ole pienissä määrissä vaikutusta ihmisen elimistössä. Tämän vuoksi ruokavalmisteiden sisältämälle etyyliasetaatille ei ole edes asetettu maksimirajaa (U.S. Food and Drug Administration 2017). Etyyliasetaatikkaan ei kuitenkaan lopulta ole paras ratkaisu sen matalan syttymislämpötilan (-4C°) vuoksi. Koska prosessi sisältää lämmitystä ja elektroniikkaa, tämä aiheuttaa turhaa vaaraa prosessin aikana erityisesti pienen mittakaavan yrityksille. Suuremmassa prosessiteollisuudessa kehittyneillä laitteistoilla tätä ongelmaa ei varmasti ole. (Ramalakshmi, Raghavan 1999.) (Bermejo, Luna et al. 2013.) (Jones, Coogan 1978.)

3.2.2 Vesiuutto

Vesiuutto oli yksi ensimmäisistä kofeiinin uuttamisen menetelmistä. Sitä kokeiltiin ensimmäisen kerran jo 1930-luvulla, mutta prosessi oli aluksi erittäin pitkäkestoinen, eikä sillä päästy siltikään hyviin tuloksiin. Tämän jälkeen 1950-luvulla vesiuuton tekniikka muuttui nykyistä vastaavaksi. Pavuista uutettiin kofeiini, sekä kaikki muu vedellä liukeneva pois, jonka jälkeen kofeiini adsorboitiin vesiliuoksesta aktiivihieillä. Sen jälkeen pavut kuivatettiin, ja kofeiiniton vesiliuos asetettiin takaisin samaan säiliöön kuivatettujen papujen kanssa. Tällöin sokeriliuos, ja aminohapot imeytyivät takaisin papuihin. Tämä prosessi oli kuitenkin nykyiseen verrattuna pitkäkestoinen, eikä kaikkia aromeiden kannalta kriittisiä komponentteja saatu palautettua papuihin. Korkea lämpötila on erittäin tärkeää käytettäessä vesiuuttoa. Kofeiinin liukoisuus veteen on huoneenlämmössä noin 2 g kofeiinia 100 ml vettä kohden, kun taas kiehuva vedessä liukoisuus on noin 66 g kofeiinia 100 ml vettä kohden. Kaikista käytetyistä uuttomenetelmistä vesiuuttomenetelmillä kahvista liukenee muita kiinto-aineita kofeiinin mukana liuotuksen aikana. Nämä liukenevat kiintoaineet ovat esimerkiksi sokereita ja aminohappoja (Dunn, Ross et al. 1933), jonka vuoksi liuotusprosessin selektiivisyys on melko olematonta. Nämä ovat kahvin lopullisen maun kannalta tärkeimpiä komponentteja, jonka

vuoksi tämä on yksi vesiuuton suurimmista heikkouksista. (Tello, Viguera et al. 2011). (Fischer, Weber 2015.) (Ramalakshmi, Raghavan 1999.)

1970 Sveitsissä keksittiin kuitenkin uudenlainen vesiuuttomenetelmä. Sveitsiläisessä vesiuutossa aluksi pavut liuotetaan kuumassa vedessä, jolloin pavuista poistuu sekä kofeiini, että makuelementit. Saatu liuos suodatetaan aktiivihiilen lävitse, jonka seurauksena kofeiini jää suodattimeen, ja aromaattisia yhdisteitä sisältävä vesiliuos pääsee suodattimen lävitse. Tämän jälkeen vanhat pavut heitetään pois, ja otetaan uusi erä raakoja kahvipapuja. Tämä erä kahvipapuja suodatetaankin nesteellä, jossa on jo valmiina kylläinen määrä makuaineita mukana, jonka seurauksena pavuista saadaan uutettua ainoastaan kofeiini pois. Koska makuliuos on kylläinen kahvipapujen aromaattisista yhdisteistä, eivät ne enää pysty liukenemaan liuokseen. Tätä kaavaa voidaan toistaa, kunnes prosessin saanto alkaa heikkenemään pienten kofeiinijäännösten vuoksi. Vesiuutto onkin erittäin ekologinen ratkaisu, koska menetelmä ei vaadi minkään kemikaalin lisäämistä, ja vesiliuosta voidaan kierrättää. Vesiuuttomenetelmien käytössä prosessissa käytettävän lämpötilan tulee olla noin 70-90°C, ja prosessi kestää 6-12 tuntia. Vesiuutolla puhdistettujen ja paahdettujen papujen kofeiinipitoisuus on noin 0,1% (Fischer, Kummer 1993). Tällä menetelmällä makuaineiden pitoisuudet kahvipavuisissa saattaa vaihdella, koska kaikki kahvipavut eivät välttämättä sisällä samaa määrää kaikkia yhdisteitä. Tässä tapauksessa osa pavuissa olevista aineista saattaa liueta veteen, vaikka makulioksen tulisi olla jo kylläinen näistä makuaineista. Näin ollen kahvipapujen aromisten yhdisteiden konsentraatio jää pienemmäksi joissain papuerissä. (Ramalakshmi, Raghavan 1999.) Sveitsiläinen vesiuuttomenetelmä vastaa melko hyvin vesiuuton selektiivisyyden aiheuttamiin ongelmiin, koska sitä käytettäessä sokereita tai aminohappoja ei pitäisi liueta makuliukseen, joka on kylläinen niistä.

Ranskalainen vesiuuttomenetelmä julkaistiin 1990, ja se on muuten sveitsiläistä vastaava prosessi, mutta kofeiinivesiliuoksesta poistetaan kofeiini adsorboimalla aktiivihiilellä, jonka jälkeen samat pavut kastetaan liuoksessa, jossa on ainoastaan vettä ja kahvin aromisia yhdisteitä. Tämä menetelmä kuluttaa vettä enemmän verrattaessa sveitsiläiseen vesiuuttoon, koska sveitsiläisessä versiossa käytettävää makuliosta tulee vaihtaa silloin tällöin, kun taas tässä menetelmässä kullekin papuerälle on oma liuos. Ranskalaisessa vesiuuttomenetelmässä käytettävät prosessiolosuhteet ovat samat, kuin sveitsiläisessä uuttomenetelmässä. Tutkimusten

mukaan makuliuosta palautettaessa papuihin, papujen makuainekonsentraatioksi saadaan noin 22%, mikä on heikompi kuin esimerkiksi ylikriittisellä fluidilla uutettaessa. (Ramalakshmi, Raghavan 1999.) (Fischer, Kummer 1993.) Ranskalaisen vesiuuttomenetelmä on hieman heikompi kuin sveitsiläinen vesiuuttomenetelmä, koska sokerit ja aminohapot liukenevat veteen tehokkaasti, jonka jälkeen kaikkea niistä ei saada palautettua enää takaisin samoihin kahvipapuihin.

Veteen perustuvalla menetelmällä pystytään myös jälkikäteen parantamaan kofeiinittomien kahvipapujen makuominaisuuksia. Kun otetaan erä raakoja kahvipapuja ja pyöritetään niitä sentrifugissa koko ajan suihkuttaen niitä vedellä, saadaan talteen vesiliuos, johon tarttuu mukaan kahvin makumolekyylejä. Tässä prosessissa on erityisen tärkeää, että käytettävän veden lämpötilan on oltava riittävän matala, ettei kofeiinia liukene mukaan liukseen. Kofeiini alkaa liukenemaan kunnolla veteen noin 80°C asteessa. Suurin osa kahvin aromaattisista yhdisteistä liukenee noin 40°C asteessa, joten veden lämpötilan on oltava edellä mainitulta väliltä. Tämän jälkeen jo kofeiinista puhdistettuja kahvipapuja kastellaan tällä talteen saadulla makuliuksella, jonka seurauksena valmiit kofeiinittomat pavut saavat lisää makua, jota on mahdollisesti poistunut kofeiinin poiston yhteydessä. (Scelia, Fagan et al.1976.) Tämä on mielenkiintoinen ominaisuus, jos ajatellaan esimerkiksi jotain pientä erityiskahvien valmistajaa. Tällä menetelmällä pystytään saada aromirikkaampaa kahvia, vaikka kahvista olisikin kofeiiniuton yhteydessä hävinnyt maun kannalta tärkeitä yhdisteitä.

3.2.3 Ylikriittinen CO₂ - uutto

Aluksi kahvipavut kosteutetaan noin 40% vesipitoisuuteen. Tämän jälkeen ne asetetaan säiliöön, joka on paineistettu erittäin korkeaan paineeseen. Sitten säiliöön lasketaan hiilidioksidia, joka muuttuu ylikriittiseen tilaan paineen vaikutuksesta. Ylikriittisessä tilassa hiilidioksidilla ei ole yhtä selkeää olomuotoa. Hiilidioksidin kriittinen piste on noin 31 °C ja 7,4 MPa, mutta prosessissa käytetään paljon korkeampia arvoja. Ylikriittinen fluidi tunkeutuu kahvipavun ytimeen paljon tehokkaammin, kuin normaalit nesteet tai kaasut, ja kofeiini diffusioituu tehokkaammin. Ylikriittinen hiilidioksidi irrottaa kahvipavuista ainoastaan kofeiinin pois, jättäen kahvin makua tuottavat molekyylit paikalleen. Kofeiinia sisältävä CO₂-

liuos siirretään erilliseen säiliöön, jossa liuos pestään ensin vedellä. Tämän jälkeen palautetaan paine normaalille tasolle, jonka seurauksena hiilidioksidi muuttuu takaisin kaasufaasiin ja liuennut kofeiini jää vesiliuokseen. Sitten kofeiiniliuos viedään kaksivaiheiseen erotusprosessiin, jonka jälkeen kofeiini on valmis jatkojalostukseen ja vesiliuos voidaan kierrättää takaisin prosessiin. (O'Brien, Spence et al. 1991) Kahvipavut kuivataan ensin sentrifugissa, jonka jälkeen ne ovat valmiina paahtamista varten. Tässä menetelmässä kofeiinin erotus on erittäin tehokasta ja helppoa. Hiilidioksidin käyttämisellä ei ole väitteiden mukaan mitään vaikutusta kahvin makuun. Tällä menetelmällä kustannukset korkean lämmityksen ja paineen kestävästä laitteista ovat kuitenkin erittäin korkeat. Myös polttoainetta ja sähköä kuluu merkittävästi näiden tilojen ylläpitämisessä. Myös noin 30 MPa:n paine ja yli 100°C:n lämpötila aiheuttavat ylimääräistä vaaraa teollisuuden näkökulmasta. Ylikriittisellä hiilidioksidiuutolla päästään noin 97% kofeiinisaantoon kuuden tunnin uuttoajalla. (Ben-Nasr, Coenen 1992.) (Ramalakshmi, Raghavan 1999.) (De Marco, Riemma et al. 2018.) (McCabe, Smith et al. 2005.) (Tello, Viguera et al. 2011.) (Mehr, Biswal et al. 1996.)

3.2.4 Muut menetelmät

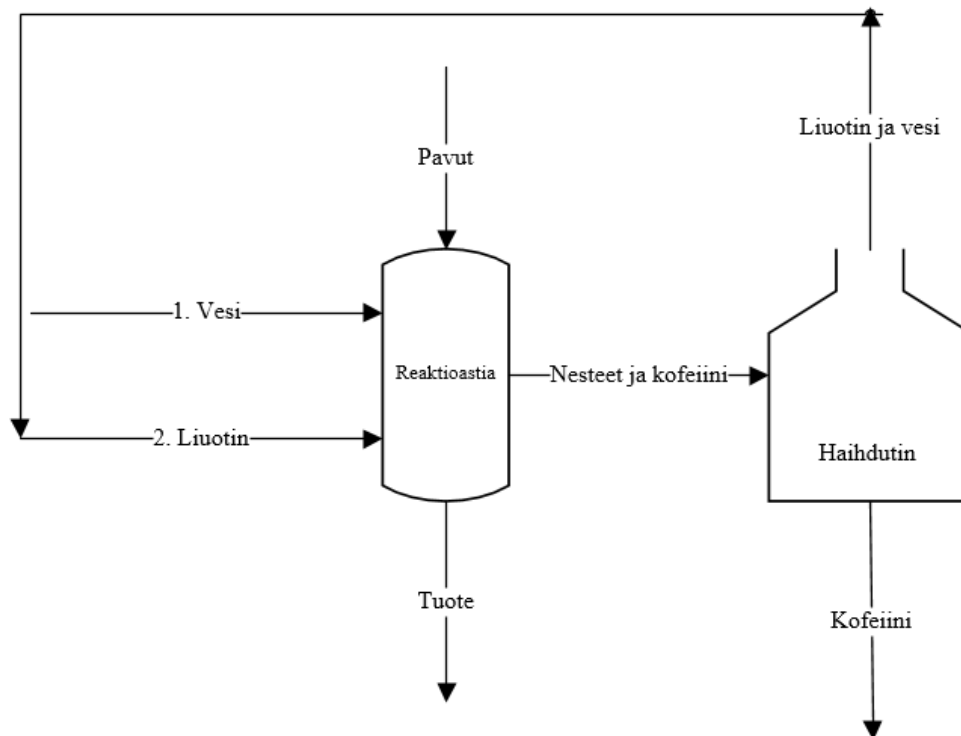
Kofeiinin poistamiseen on kokeiltu myös useita erilaisia menetelmiä vuosien varrella. Esimerkiksi mikrobien ja sähkön käyttämisestä on kokeiltu, mutta tulokset ovat olleet niin huonoja, ettei niitä ole otettu teolliseen käyttöön. Näistä kokeilusta ei löydy dataa, josta selviäisi millaisiin tuloksiin niillä on päästy. Myös suorassa ja epäsuorassa liuotuksessa on käytetty useita muita orgaanisia liuottimia, kuten kloroformia, alkoholeja ja eettereitä. Näissäkin liuottimissa ongelmaksi muodostui lopulta niiden haitallisuus, jonka vuoksi niitä ei ole enää käytetty. (Ramalakshmi, Raghavan 1999.)

3.3 Uuttolaitteistot

3.3.1 Liuotinuutto

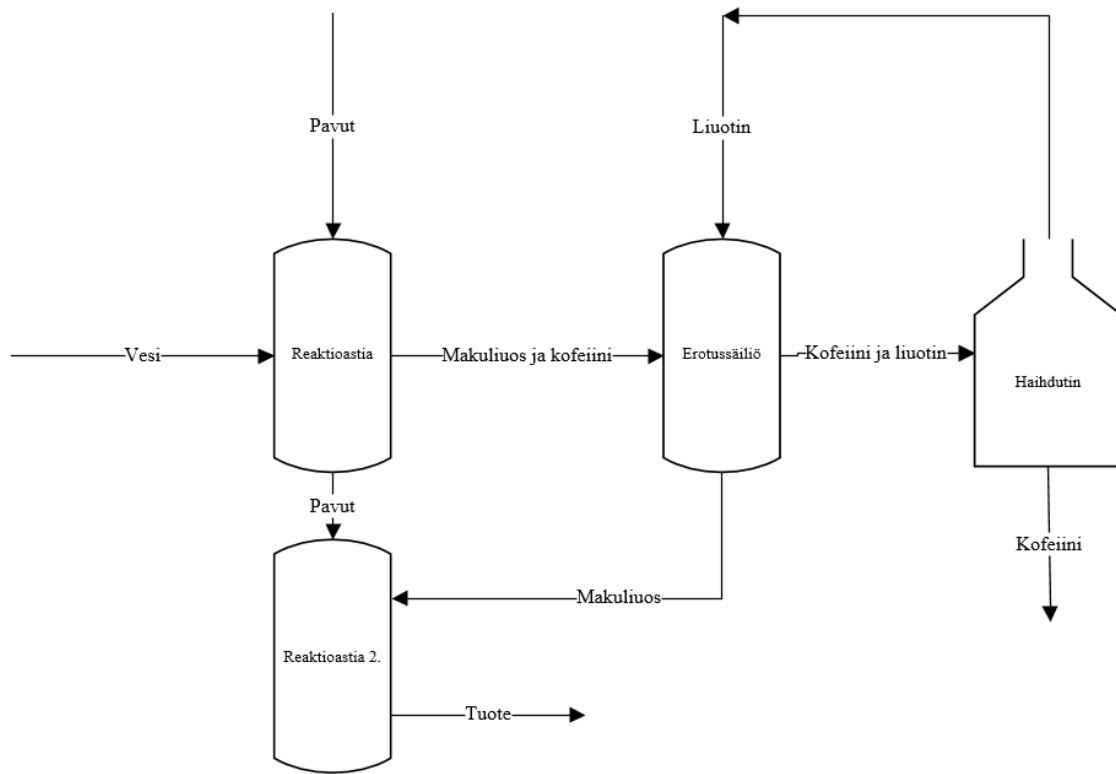
Suorassa liotinuutossa kahvipapujen uuttolaitteistossa käytetään panosprosessina säiliötä, johon kahvipavut lastataan. Liuotin lisätään säiliöön, joka on termостоitu haluttuun lämpötilaan. Säiliössä olevia papuja on myös jauhettu joissain tutkimuksissa kofeiinin liukoisuuden maksimoimiseksi. Panosprosessi kestää aina jonkin ajan, jolla kofeiinia liukenee tietty määrä, jonka jälkeen liuotin poistetaan säiliöstä ja vaihdetaan uuteen. Yleensä uuttoprosessia jatketaan, kunnes papujen kofeiinipitoisuus on alle yhden prosentin. Viimeisen uuton jälkeen kahvipapuja vielä höyrytetään kuumalla vedellä, jotta liuottimen jäänteet saadaan haihdutettua pois. Tämän jälkeen kerätystä nesteestä haihdutetaan liuotin pois. Haihdutuksen jälkeen kiinteä kofeiini saadaan helposti kerättyä talteen. Käytetty liuotin voidaan kierrättää takaisin prosessiin kofeiinista erottamisen jälkeen. (Kazi 1982.) (Ramalakshmi, Raghavan 1999.)

Nykyaikaisessa laitteistossa käytettävässä kolonnissa olisi reikiä pohjassa, ja pavut asetettaisiin niiden päälle säiliöön. Tämän jälkeen papuja suihkutetaan orgaanisella liuottimella, kunnes rei'istä ulos tulevan liuottimen kofeiinipitoisuus on niin pieni, että prosessi voidaan lopettaa (McCabe, Smith et al. 2005). Papujen paahtoprosessin kannalta on tärkeää, että pavut pysyvät kokonaisena, koska paahtossa vapautuu runsaasti kaasuja (Yeretzian, Jordan et al. 2002). Jos pavut pysyvät kokonaisena, vapautuvista kaasuista syntyvä aromi jää paremmin kahviin kiinni. Tämän vuoksi prosessissa on hyödyllistä käyttää laitteistoa, jossa pavut pysyvät paikallaan ja liuottava komponentti liikkuu niiden lävitse. Suoran liotinuuton prosessikaavio on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Suoran liuotinuuton prosessikaavio.

Jos kyseessä olisi epäsuora liuotinuutto, papuja pestään ensin kuumalla vedellä, kunnes kaikki vesiliukoiset yhdisteet ja kofeiini papujen sisältä ovat lienneet veteen. Tämän jälkeen vesiliukselle suoritetaan neste-neste uutto mahdollisesti vastavirtatyylisellä laitteella, jossa nesteet pumpataan kolonniin eri päistä sisälle. Kolonnin sisällä on partikkeleita, jotka hajottavat nestevirtauksia, jolloin nesteiden välinen kosketuspinta maksimoituu. (McCabe, Smith et al. 2005). Tämäkin prosessi suoritettiin panostyyllisenä prosessina, kun liuottimia sai vielä käyttää prosessissa. Laitteistot ovat siis muuten melko samanlaiset, mutta epäsuorassa menetelmässä joudutaan lisäämään yksi komponentti neste-neste uutto varten. Tällaisella laitteistolla makuliuksen kofeiinipitoisuus saatiin yhdellä uutolla etyyliasetaatilla yhteen prosenttiin. Kymmenellä uutolla kofeiinipitoisuus oli lähes nolla. (Ramalakshmi, Raghavan 1999.) (Jones, Coogan 1978.) Epäsuoran liuotinuuton prosessikaavio on esitetty kuvassa 4.



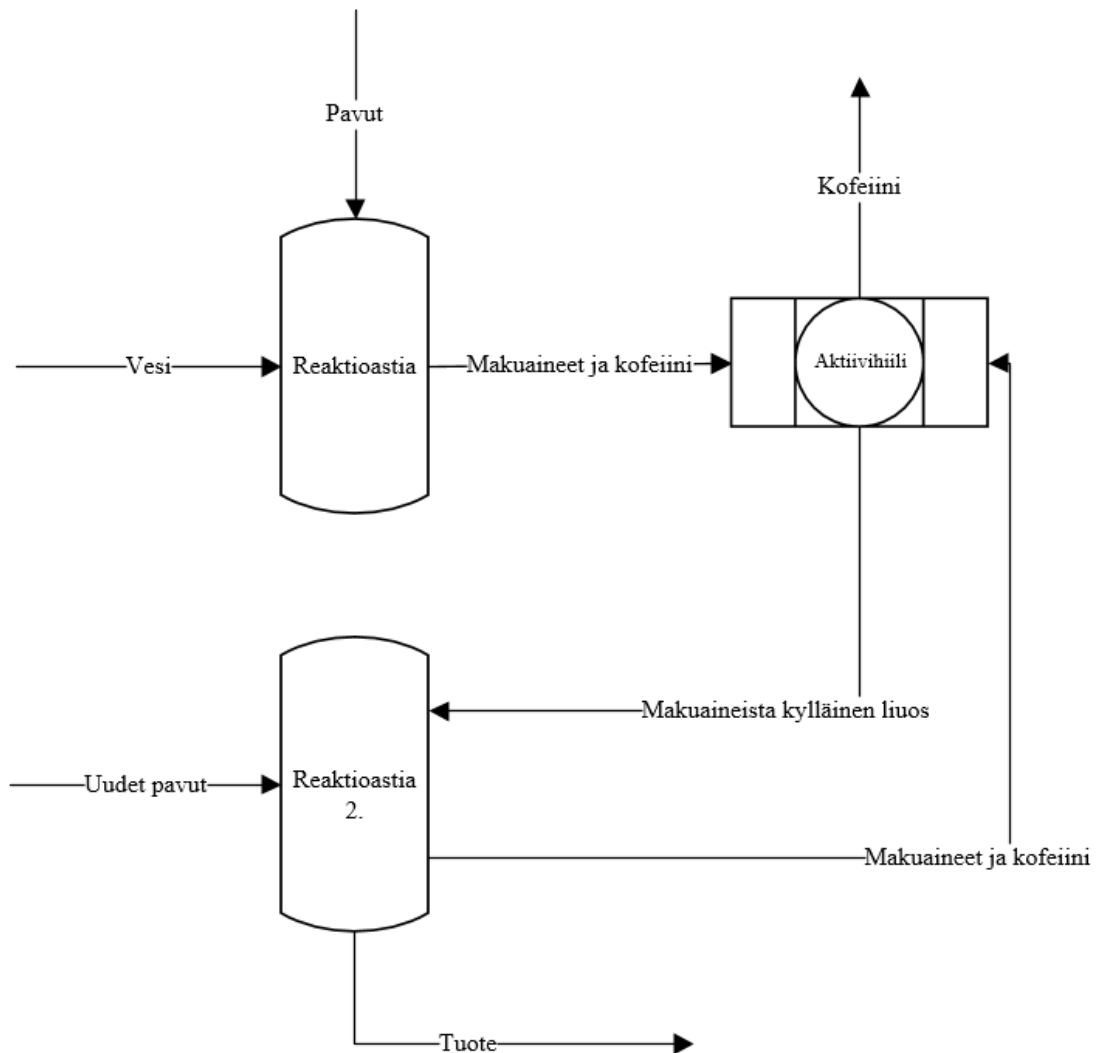
Kuva 4. Epäsuoran liotinuuton prosessikaavio.

Prosesseja vertaillen nähdään, että epäsuoralla menetelmällä joudutaan lisäämään muutama komponentti prosessiin, mutta näin pystytään minimoimaan liuottimen joutuminen valmiiden kahvipapujen joukkoon.

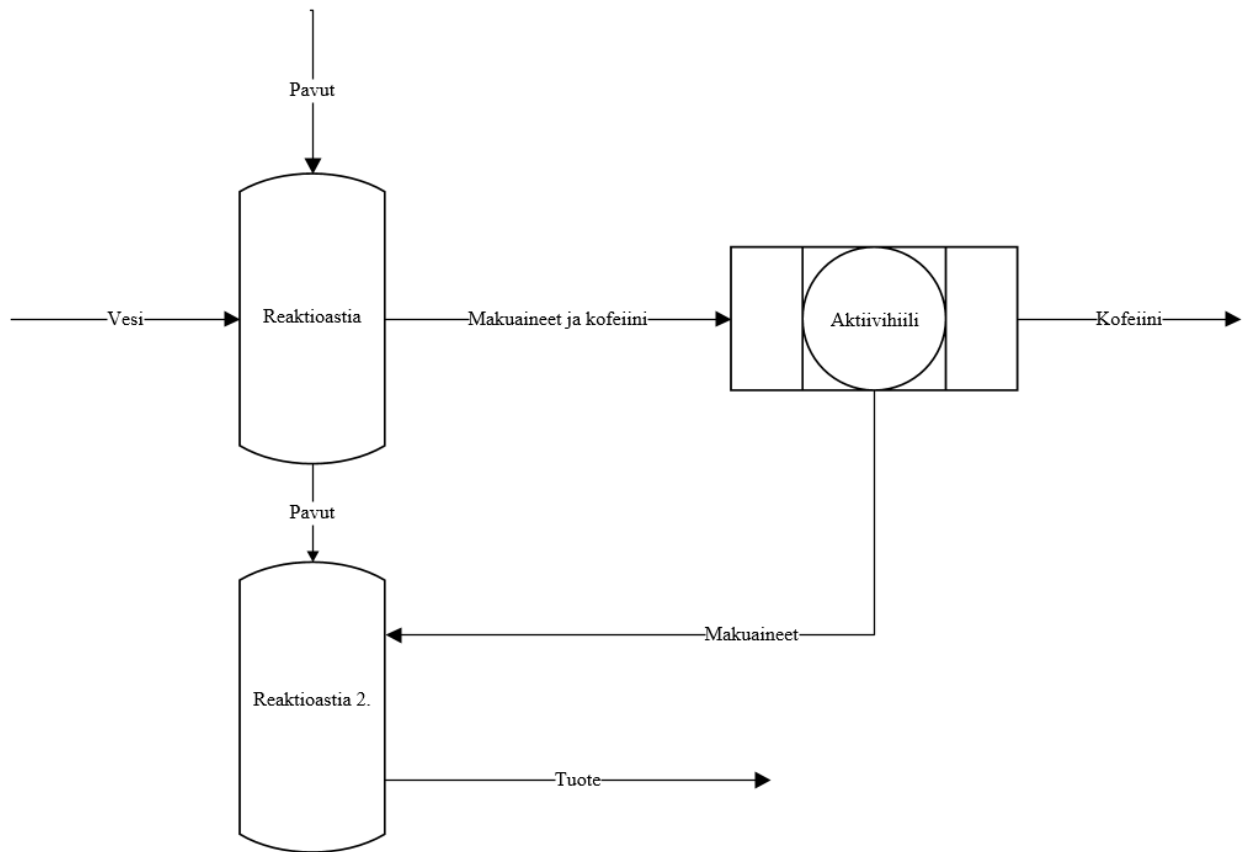
3.3.2 Vesiutto

Vesiutoissa kahvipavut asetetaan säiliöön, johon aletaan pumpata yli 80°C vettä. Kun vesiliuos on uuttanut kahvipavuista kaiken liukenevan pois, vesiliuos tyhjennetään pois säiliöstä ja viedään sen jälkeen suodatettavaksi aktiivihiilelle. Aktiivihiili on erittäin huokoista materiaalia, jossa hiiliatomien aktiivinen reagoiva pinta-ala on erittäin suuri. Tämä aktivoitu pinta adsorboi haluttuja komponentteja puhdistettavasta liuoksesta. Puhdistettava vesi tai ilma kulkee läpi aktiivihiilen huokosista, mutta aktiivinen pinta adsorboi epäpuhtaudet itseensä. Tämän jälkeen

puhdistettu neste tai kaasu voidaan kierrättää takaisin prosessiin, ja adsorboidut epäpuhtaudet saadaan erotettua aktiivihiilestä (Marsh, Rodríguez-Reinoso 2006). Tässä tapauksessa puhdistettava vesiliuos pystytään siis kierrättämään takaisin prosessiin, kun kofeiini on adsorboitunut aktiivihiilen pinnalle. Tämän jälkeen kofeiinin makuliuos kierrätetään takaisin kahvipapujen sekaan. Sveitsiläisessä vesiuutossa nämä kahvipavut ovat uudet kofeiinia sisältävät pavut, ja ranskalaisessa vesiuutossa kyseessä on samat pavut, joista vesiliuos on alun perin saatu. (Ramalakshmi, Raghavan 1999.) (Fischer, Kummer 1993.) Sveitsiläisen ja ranskalaisen vesiuuttomenetelmän prosessikaaviot on esitetty kuvissa 5 ja 6.



Kuva 5. Sveitsiläisen vesiuuttomenetelmän prosessikaavio.



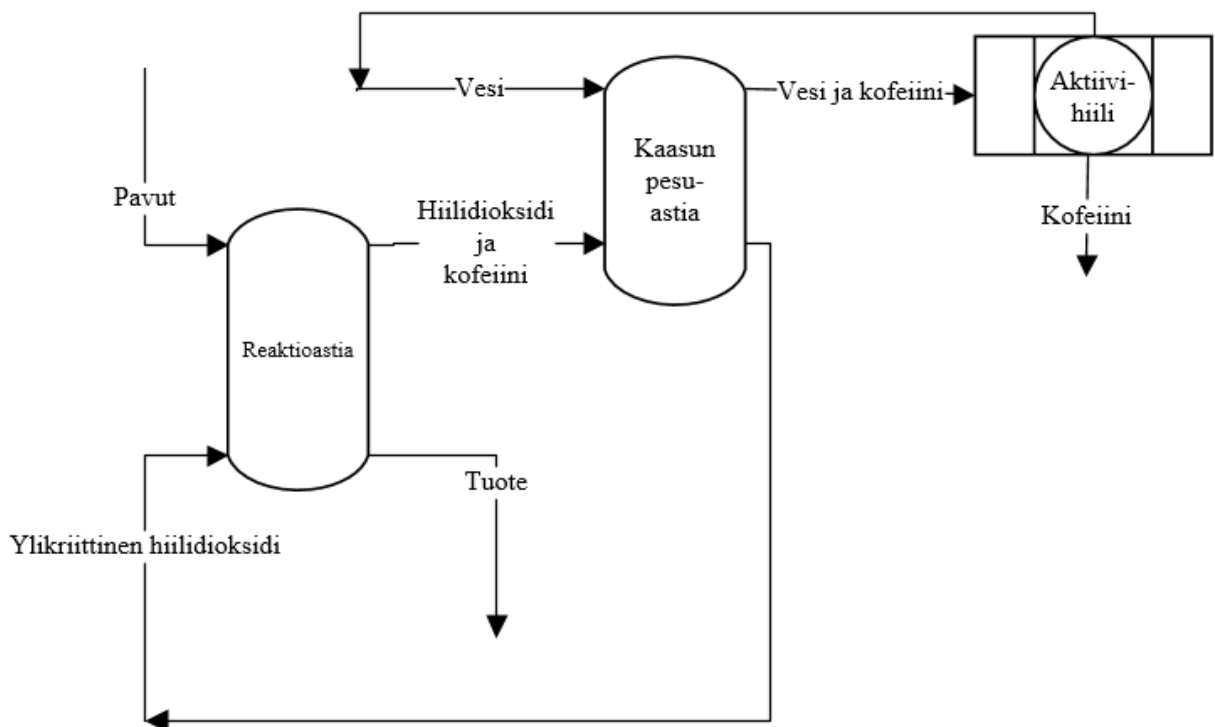
Kuva 6. Ranskalaisen vesiuttomenetelmän prosessikaavio.

Vesiuttomenetelmien prosessikaavioita verrattaessa nähdään, että komponentit ovat samat. Sveitsiläisessä vesiuttomenetelmässä ei kuitenkaan tarvitse koko ajan suorittaa prosessin ensimmäistä vaihetta, koska sama makuliuos voidaan kierrättää takaisin aktiivihiilelle uudestaan ja uudestaan. Jossain vaiheessa liuos tulee kuitenkin vaihtaa, koska siihen jää todennäköisesti pieniä määriä kofeiinia.

3.3.3 Ylikriittinen CO₂- uutto

Ylikriittisessä CO₂- uutossa laitteistossa on kolonni, joka panostetaan täyteen kahvipapuja. Kolonnin toisesta päästä syötetään sisään puhdasta ylikriittistä fluidia, ja toisesta päästä tulee ulos kofeiinipitoista hiilidioksidia. Prosessin oltua käynnissä haluttu aika, tai kunnes

hiilidioksidin kofeiinipitoisuus laskee tarpeeksi alas, voidaan prosessi lopettaa. Uuttoprosessi suoritetaan panosreaktiona, ja tämän jälkeen pavut voidaan poistaa ja asettaa uudet pavut niiden tilalle. Tässä välissä kolonni tulee puhdistaa puhtaalla vedellä ja hiilidioksidilla, koska kiinteää kofeiini voi jäädä pieniä määriä kolonnin seinämille (Tello, Viguera et al. 2011). Tämän jälkeen kofeiinipitoinen hiilidioksidi pestään toisessa kolonnissa vedellä, jolloin kofeiini siirtyy vesifaasiin ja hiilidioksidi voidaan kierrättää takaisin prosessiin. Kofeiini erotetaan vedestä aktiivihieillä. Noin 98% kofeiinista saadaan erotettua vedestä. Erotuksen jälkeen vesi voidaan kierrättää takaisin reaktioon. (Katz, Spence et al. 1990.) (Mehr, Biswal et al. 1996.) Ylikriittisen CO₂- menetelmän prosessikaavio on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Ylikriittisen CO₂- menetelmän prosessikaavio.

Kaikista käytetyistä menetelmistä ylikriittisen hiilidioksidimenetelmän laitteisto on monimutkaisin. Se on kuitenkin erittäin käytännöllinen, koska kaikki prosessissa käytettävät

komponentit pystytään kierrättämään takaisin prosessiin. Laitteistolla päästään myös lyhyellä ajalla pieneen kofeiinipitoisuuteen kahvipavuissa, kun verrataan esimerkiksi joihinkin liuottimiin, joilla liuotusaika on sama, mutta se joudutaan toistamaan useaan kertaan, jotta päästäisiin pieniin kofeiinipitoisuuksiin.

4 MENETELMIEN VERTAILU

4.1 Prosessit ja hyötysuhteet

Tarkasteltaessa uuttamisprosessien teknologiaa ja laitteistoja, helpoin prosessiratkaisu on suora liuotinuutto. Se on yksinkertainen, koska kofeiinin liuotus vaatii vain yhden prosessin. Myös epäsuora liuotinuutto on melko helppo prosessiratkaisu, koska vesiuuton jälkeen käytettävä liuotin lisätään makuliukseen, jonka jälkeen kofeiiniton vesifaasi lisätään takaisin papujen kanssa samaan kolonniin. Liuotinuutoilla prosessin kesto on noin 10 tuntia ennen kuin päästään alle 1% kofeiinipitoisuuteen kahvipavuissa. Varsinkin jos liuotinuuttoa tehtäisiin nykyaikaisilla paljon tehokkaammilla laitteistoilla, se olisi varmasti erittäin kilpailukykyinen menetelmä muihin menetelmiin verrattuna. Vesiuutto on myös yksinkertainen reaktio, mutta se vaatii kaksi erillistä liuotusprosessia, jotka kestävät pitkään. Vesiuutto ei kuitenkaan vaadi korkeaa painetta tai erityistä uuttolaitteistoa toimiakseen, joka helpottaa prosessin suorittamista teollisuudessa. Vesiuutolla päästään noin kuudessa tunnissa riittävän pieniin kofeiinipitoisuuksiin käytettäessä lähes kiehuvaa vettä, mutta vedellä liuotuksessa katoaa myös eniten makuaineita liuotuksen mukana verrattuna muihin uuttomenetelmiin, koska vesi liuottaa esimerkiksi sokereita erittäin tehokkaasti. Tämä on huono asia, koska sokerit ovat keskeisessä osassa kahvin lopullisten aromien muodostumisen kannalta. Vesiuuttomenetelmässä oli kuitenkin mahdollisuus lisätä aromeita kahvipapuihin, joka toisaalta taas kompensoi makuaineiden hävikkiä itse uuttoprosessissa. Ylikriittisellä fluidilla uuttaessa prosessissa joudutaan käyttämään korkeaa lämpötilaa ja painetta, jonka vuoksi prosessilaitteisto vaatii erityisiä komponentteja verrattuna muihin menetelmiin. Prosessi on kuitenkin melko yksinkertainen, eikä kofeiinin uuttoprosessin lisäksi ole muuta kuin kofeiinin erotus fluidista. Tämän jälkeen sekä fluidi, että vesi pystytään

kierrättämään uudelleen prosessiin. Ylikriittisellä hiilidioksidilla kofeiinista saadaan poistettua 97% kuuden tunnin uuttoajalla, eikä hiilidioksidi lähteiden mukaan vaikuta laisinkaan muihin aineisiin kuin kofeiiniin. Näin ollen ylikriittisellä hiilidioksidilla uutettaessa valmis tuote on lähimpänä normaalin kahvin makua.

4.2 Etiikka ja työturvallisuus

Molemmissa liuotinuutoissa prosessia vaikeuttaa haitallisten liuottimien käyttäminen. Tämä tuottaa teollisen prosessin näkökulmasta hankaluuksia, koska sen vuoksi prosessin vaatimat turvallisuustoimenpiteet lisääntyvät. On myös ajateltava, onko terveellistä tai eettistä käyttää ruoka-aineita valmistaessa liuottimia, jotka ovat mahdollisesti ihmisille haitallisia. Myös prosessille vaaroja tuottavien liuottimien käyttäminen tuottaa omia ongelmia liuottimen käyttämiseen. Ylikriittisen hiilidioksidin käyttäminen uutossa on puhdas ratkaisu prosessin kannalta, koska se ei jätä mitään kemikaaleja kahvipapuihin prosessin jälkeen. Työturvallisuuden kannalta tuottaa kuitenkin ongelmia käyttää ylikriittistä fluidia, koska prosessi vaatii jatkuvasti korkeaa lämpötilaa ja painetta. Tämän vuoksi laitteistojen toiminta on erityisen tärkeää. Teollisessa mittakaavassa tarvitaan erityisen kovat työturvallisuustoimenpiteet verrattuna vesiuuttoon. Tarkasteltaessa prosessin työturvallisuutta, paras ratkaisu prosessin kannalta on vesiuutto. Vesiuutossa ainoa käytettävä komponentti on vesi, ja uuttaminen suoritetaan ilmanpaineessa. Vesiuutto on myös kahvipapujen käsittelyn kannalta puhdas vaihtoehto, kun mitään kemikaaleja ei tarvita prosessin suorittamiseen.

4.3 Kustannukset

Tarkasteltaessa eri prosessien vaatimia kustannuksia, korkeimmaksi kustannukset nousevat käytettäessä ylikriittistä hiilidioksidia uuttamiseen. Ylikriittisen fluidin uuttolaitteistossa kustannuksia lisää muihin menetelmiin verrattaessa korkean lämpötilan ja paineen ylläpitäminen laitteistossa. Myös itse laitteisto joudutaan valmistamaan kestävämmästä aineesta, jottei korkea paine synnytä repeämiä säiliöihin tai putkiin. Ylikriittisen uuton jälkeen kofeiinin erotus hiilidioksidista on myös monivaiheinen prosessi. Vaaditaan kaksi eri

jatkoprosessia, jotta kofeiini saadaan lopulta erotettua prosessista. Sekä hiilidioksidi, että pesuvesi voidaan kyllä kierrättää takaisin prosessiin, joka toisaalta säästää materiaalikustannuksissa. Itse uuttoprosessin kesto on lyhyt, mutta panostoiminen prosessi pesuvaiheineen vie ylimääräistä aikaa panostusten välisiin toimenpiteisiin.

Vesiuutossa kustannukset nousevat jatkuvan veden lämmityksen seurauksena. Myös uuttoprosessin jälkeinen kofeiinin erotusprosessi luo kustannuksia. Sveitsiläisessä vesiuutossa samaa vesiliuosta voidaan kuitenkin kierrättää, jolloin prosessi voidaan pitää jatkuvasti käynnissä. Vesiliuos joudutaan kuitenkin vaihtamaan jossain vaiheessa, koska kaikkea kofeiinia ei saada erotettua makuliuksesta. Vesi on kuitenkin halvin mahdollinen liuotin, eikä menetelmän käyttö sisällä mitään merkittäviä kustannuksia.

Liutinuutoissa suurimmat kustannukset johtuvat liuottimien kulutuksesta. Liuottimia pystytään kyllä kierrättämään, koska liuotin saadaan haihdutettua pois kofeiinista ja vedestä. Käytettäessä epäsuoraa liutinuuttoa kustannukset kasvavat myös prosessivaiheiden lisääntyessä. Prosessi myös kestää pidempään käytettäessä epäsuoraa liuotinmenetelmää. Riippuen liuottimesta ja siitä, kuinka moderni laitteisto on kyseessä, voi liutinuuton kustannukset jäädä jopa pienemmäksi kuin hiilidioksidiuutolla.

5 TULEVAISUUS

5.1 Nykyinen suunta

Tällä hetkellä vallitsevina uuttotekniikoina on vesiuutto ja hiilidioksidiuutto. Vesiuutto on nykyaikaan sopiva ekologinen ja teollisesti halpa ratkaisu, jonka vuoksi sitä käytetään melko paljon. Markkinoilla olevia kofeiinittomia kahveja selaillessa useimmat valmistajat käyttävät vesiuuttomenetelmää. Hiilidioksidiuutossa kustannukset ovat sen verran korkeammat, että sitä käyttävät todennäköisesti vain suuremmat ja varakkaammat kahvin valmistajat, jotka tuottavat suuria määriä kofeiinitonta kahvia. Suurilla tuotantomäärillä on varmasti kannattavaa käyttää tehokkainta mahdollista menetelmää.

Liutinuuttoa ei käytetä tällä hetkellä enää ollenkaan. Liutinuutto on kyllä erittäin tehokas ja halpa menetelmä. Jos tulevaisuudessa keksitään jokin uusi vähemmän haitallinen liuotin, jolla saadaan kofeiinia liuotettua tehokkaasti, voi liutinuutto hyvinkin tehdä paluun kofeiinittoman kahvin valmistukseen. Varsinkin kun liutinuuttomenetelmissä käytettäisiin moderneja liuotuslaitteistoja, voisi liutinuutto hyvinkin olla jopa tehokkain kaikista eri menetelmistä.

5.2 Uudet mahdolliset menetelmät

Tulevaisuudessakin kofeiinin uuttamiselle tullaan todennäköisesti miettimään uusia mahdollisia helppokäyttöisiä metodeja. Yksi mahdollinen idea olisi saada kofeiini reagoimaan jonkin yhdisteen kanssa niin, ettei se kuitenkaan tuhoaisi samalla aromeja kahvipavusta. Jos keksittäisiin jokin helppo reaktio kofeiinin kanssa, jolla ainoastaan kofeiini hajoaisi pois pavuista, voisi se olla melko tehokas keino kofeiinin poistamiseen. Tällä tavalla ei kuitenkaan saataisi kahvin valmistajalle tuloja kofeiinin myynnistä eteenpäin.

Yksi mielenkiintoinen näkökulma on myös se, millaisessa muodossa kofeiini on valmiissa kahvissa. Kofeiini ei liukene juurikaan veteen matalissa lämpötiloissa, joten olisikohan mahdollista esimerkiksi kahvin keittovaiheessa käyttää esimerkiksi vain 60°C vettä, jolloin kahvin aromit liukenisivat veteen, mutta kofeiinia liukenisi vain pienissä pitoisuuksissa. Kahvin suodatuksen jälkeen, se voitaisiin kuumentaa kunnolla levyllä. Jos kahvinkeittimeen asettaisi veden lämpötilan säätimen, ihmiset voisivat itse päättää kahvia keittäessä, haluavatko he kofeiinia mukaan vai ei. Tälläkin menetelmällä kofeiini menisi kyllä hukkaan, mutta säästöt kofeiininpoistoprosessissa olisivat suuret.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tarkasteltaessa esitettyjä uuttomenetelmiä voidaan todeta, että tällä hetkellä liutinuutolla ei ole sijaa kofeiinittoman kahvin valmistuksessa, koska kaikkien tehokkaimpien liuottimien käyttäminen on kielletty. Jos löytyy jokin uusi tehokas liuotin, joka ei ole haitallinen ihmiselle, voi liutinuutto hyvinkin nousta käytetyksi menetelmäksi. Parhaimmasta menetelmästä

keskusteltaessa valinta jää vesiuuttomenetelmien ja ylikriittisen fluidin välille. Vesiuuttomenetelmä ei ole aivan niin tehokas, kuin ylikriittisen hiilidioksidin käyttö, mutta vedellä uuttaminen on sataprosenttisen puhdas ja ekologinen vaihtoehto. Vesiuutto on myös merkittävästi halvempi vaihtoehto kahvin valmistajalle. Kun otetaan huomioon näiden menetelmien vahvuudet ja heikkoudet, voidaan todeta ylikriittisen fluidin olevan hyvä menetelmä jollekin suuremman mittakaavan kahvin valmistajalle, jolle ei tuota taloudellista ongelmaa laitteiston aiheuttamien kustannusten hoitamisesta. Ylikriittisen hiilidioksidimenetelmän suuret kustannukset kuittaantuvat menetelmän tehokkuuden myötä uutettaessa suuria määriä kahvipapuja kerrallaan. Jos taas puhutaan jostain pienemmästä kahvin valmistajasta, joka esimerkiksi valmistaa pieniä määriä joitain erikoiskahveja, vesiuuttomenetelmä on varmasti erittäin toimiva ratkaisu. Halvat ja helpot prosessivaiheet tukevat pienemmän valmistajan budjettia valmistaa kofeiinitonta kahvia, ja valmistusmenetelmän ekologisuus luo hyvää kuvaa asiakkaille. Pieniä määriä kahvia valmistettaessa voidaan myös nähdä vaivaa ja lisätä kofeiinin uuton jälkeen kahviin kadonneita aromeita kappaleessa 3.2.2 esitetyllä tavalla.

7 YHTEENVETO

Tässä työssä tarkasteltiin erilaisten uuttomenetelmien vahvuuksia ja heikkouksia uutettaessa kofeiinia kahvipavuista. Liuotinuuton todettiin olevan hyvä menetelmä kofeiinin erottamiseen sekä suoralla, että epäsuoralla uuttomenetelmällä, mutta kaikki käytetyt orgaaniset liuottimet sisältävät liikaa heikkouksia toimiakseen tällä hetkellä. Esimerkiksi liuottimien haitallisuus ja teollisuuden kannalta haitallisen matalat leimahduspisteet syövät liuotinuuton kannattavuutta. Liuotinuutolla uuttoaika jää melko pitkäksi, jos ei käytetä kaikista tehokkaimpia menetelmiä, mutta kaikki tässä työssä esitetyt tutkimukset liuotinuuttomenetelmistä on tehty melko alkeellisella laitteistolla, joka ei anna täyttä kuvaa menetelmän potentiaalista. Vesiuutto todettiin tehokkaaksi ja ekologiseksi menetelmäksi, mutta uuton tehokkuus on hieman heikompi, kuin ylikriittistä fluidia käytettäessä. Vesiuuttomenetelmiä käytettäessä myös makuaineita liukenee kahvipavuista pois enemmän, kuin millään muulla esitetyllä menetelmällä. Vesiuutto on kuitenkin niin halpa menetelmä verrattuna muihin, että se on erittäin suositeltava ratkaisu

pienemmille kahvin valmistajille. Ylikriittisen fluidin käyttäminen liuotuksessa on melko kallis, mutta sitäkin tehokkaampi menetelmä. Suhteellisen lyhyellä uuttoaajalla saadaan lähes kaikki kofeiini uutettua pois pavuista. Myös jälkikäsittelyissä kofeiini, vesi ja hiilidioksidi, saadaan helposti erotettua toisistaan. Menetelmä on kuitenkin kallis korkean paineen ja lämpötilan vuoksi, joten se sopii paremmin varakkaille kahvin valmistajille, joiden budjetti riittää ylläpitämään uuttolaitteistoa, joka syö koko ajan paljon rahaa sähkön ja lämmön muodossa.

JONES, G.V., COOGAN III, J.F., General Foods Corporation, 1978. Decaffeination of green coffee. [Patentti] US4087562. [Viitattu 8.3.2018]. Saatavissa:

<http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnu.m.htm&r=1&f=G&l=50&s1=4087562.PN.&OS=PN/4087562&RS=PN/4087562>

KATZ, S., SPENCE, J., O'BRIEN, M., SKIFF, R., VOGEL, G., and PRASAD, R., General Foods Corporation. 1990. Method for decaffeinating coffee with a supercritical fluid.

[Patentti] US4911941, [Viitattu 9.3.2018]. Saatavissa: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnu.m.htm&r=1&f=G&l=50&s1=4911941.PN.&OS=PN/4911941&RS=PN/4911941>

KAZI, T., 1982. A method for the production of decaffeinated tea. [Patentti] EP0050482 (A1). [Viitattu 8.3.2018]. Saatavissa:

https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/description?CC=EP&NR=0050482A1&KC=A1&FT=D&ND=1&date=19820428&DB=&locale=en_EP#

MARSH, H. and RODRÍGUEZ-REINOSO, F., 2006. Activated carbon. Oxford. Elsevier Ltd. s.1-5. [Viitattu 31.3.2018].

MEHR, C.B., BISWAL, R.N., COLLINS, J.L. and COCHRAN, H.D., 1996. Supercritical carbon dioxide extraction of caffeine from guaraná. *The Journal of Supercritical Fluids*.

[Verkkolehti]. Vol. 9 s.185-191. [Viitattu 29.3.2018]. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844696900315>

MCCABE, W., SMITH, J. and HARRIOT, P., 2005. Unit operations of chemical engineering 7th edition. New York. McGraw-Hill. s.764-795. [Viitattu 24.3.2018].

NEHLIG, A., DAVAL, J. and DEBRY, G., 1992. Caffeine and the central nervous system: mechanisms of action, biochemical, metabolic and psychostimulant effects. *Brain Research Reviews*. [Verkkolehti]. Vol. 17(2), s. 139-170. [Viitattu 7.3.2018]. Saatavissa:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016501739290012B?via%3Dihub>

O'BRIEN, M., SPENCE, J., SKIFF, R., VOGEL, G. and PRASAD R., Kraft General Foods Inc., 1991. Caffeine recovery from supercritical carbon dioxide. [Patentti]. US4996317.

[Viitattu 9.3.2018]. Saatavissa: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph->

[Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnu
m.htm&r=1&f=G&l=50&s1=4996317.PN.&OS=PN/4996317&RS=PN/4996317](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/caffeine#section=Top)

PUBCHEM, 2018. [Verkkosivu]. [Viitattu 23.3.2018]. Saatavissa: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/caffeine#section=Top>

RAMALAKSHMI, K. and RAGHAVAN, B., 1999. Caffeine in Coffee: Its Removal. Why and How? *Critical reviews in food science and nutrition*, [Verkkolehti] Vol. 39(5), s. 441-456. [Viitattu 7.3.2018]. Saatavissa: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408699991279231>

RYBAKOWSKA, I.M., MILCZAREK, R., SLOMINSKA, E.M. and SMOLENSKI, R.T., 2018. Effect of decaffeinated coffee on function and nucleotide metabolism in kidney. *Molecular and cellular biochemistry*, [Verkkolehti] Vol. 439(1), s. 11-18. [Viitattu 8.3.2018]. Saatavissa: <https://link-springer-com.ezproxy.cc.lut.fi/article/10.1007%2Fs11010-017-3131-9>

SCELIA, R., FAGAN, K. and PROTOMASTRO, M., General Foods Corporation, 1976. Decaffeinated coffee of improved aroma and flavor. [Patentti] US3985905. [Viitattu 9.3.2018]. Saatavissa: [http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-
Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnu
m.htm&r=1&f=G&l=50&s1=3985905.PN.&OS=PN/3985905&RS=PN/3985905](http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnu
m.htm&r=1&f=G&l=50&s1=3985905.PN.&OS=PN/3985905&RS=PN/3985905)

SPILLER, G.A., 1998. Caffeine. Florida. CRC Press LLC. s. 1-9. [Viitattu 8.3.2018]

TELLO, J., VIGUERA, M. and CALVO, L., 2011. Extraction of caffeine from Robusta coffee (*Coffea canephora* var. Robusta) husks using supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, [Verkkolehti] Vol. 59, s.53-60. [Viitattu 28.3.2018]. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844611003032>

U.S. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2017. [Verkkosivu]. [Viitattu 8.3.2018]. Saatavissa: <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm>

YERETZIAN, C., JORDAN, A., BADOUD, R. and LINDINGER, W., 2002. From the green bean to the cup of coffee: investigating coffee roasting by on-line monitoring of volatiles. *European Food Research and Technology*, [Verkkolehti] Vol. 214(2), s. 92-104. [Viitattu 8.3.2018]. Saatavissa: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00217-001-0424-7>