

UYARI : Prof.Dr.R.Ertan ANLI'nın ders notlarının büyük bölümü yazarın Anadolu Üniversitesi Yayınlarından (ISBN 978-975-1970-0-Anadolu Üniversitesi Yayınları- İçecek Bilgisi, 2016, Editör :Yard.Doç.Dr.Hilmi Rafet YÜNCÜ, 6,7 ve 8. Bölümler) Alınmıştır. Ayrıca, KAYNAKLAR kısmında gösterilen şekil ve literatürlerden yararlanılmıştır. Bu nedenle, ilgili bilgiler hak sahiplerinin izni olmaksızın kullanılamaz.

FERMENTASYON TEKNOLOJİSİ DERS NOTLARI (Prof.Dr.R.Ertan ANLI)

FERMENTASYON TEKNOLOJİSİ DERS NOTLARI (ZİRAAT FAKÜLTESİ)

Prof.Dr.R.Ertan ANLI

11.HAFTA (Prof.Dr.R.Ertan ANLI)

ALKOL ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER

Etanol (etil alkol) üretiminde en önemli biyokimyasal olay, fermente olabilen şekerlerin mayalar tarafından etanole dönüştürülmesidir. Bu nedenle, bileşiminde basit şekerler ve fermente olabilen şekerlere dönüştürülebilen tüm tarımsal ürünler etanol üretiminde kullanılabilir. Bu nedenle alkol üretiminde kullanılan hammaddeleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir :

a) Doğrudan etanol içeren hammaddeler

Bu hammaddeler; başka amaçlarla etanol fermantasyonuna uğratılmış, belli düzeyde etanol içeren ancak kalite ve benzeri nedenlerle etanole işlenmesi daha uygun olan hammaddelerdir. Örneğin, etanol içeren bira ve şarap artıkları bu gruba girer. Yine, bazı yöntemlerle ekmek mayası üretiminde mayası üretiminde maya ayrıldıktan sonra kalan etanollü sıvıda bu gruba girer.

b) Fermente olabilen şeker içeren hammaddeler

Bu hammaddelerin içerdiği basit şekerler (örneğin: glikoz, fruktoz vd.), başka bir ön işlem gerektirmeksizin fermente olabilirler. Fermantasyondan önce uygulanan işlemler, bu hammaddelerin parçalanması veya sıkılması ile sıra elde edilmesidir. Bu hammaddeler şeker, şeker pancarı ve kamışı, melas, şekerli meyveler, keçiyoynuzu, bazı bitkilerin öz suları ve yağsız süt vb. dir. Şekerli hammaddelerden şeker pancarı ve melası Fransa, Belçika, Macaristan ve Türkiye; şeker kamışı ve

melası Doğu Asya ve Güney Amerika; üzüm ve meyveleri (kuru ve yaş) İspanya, Fransa, Türkiye, Yugoslavya, Yunanistan ve Almanya'da alkol eldesinde kullanılırlar.

c) Fermente olabilen şekerlere dönüştürülebilen karbonhidratları içeren hammaddeler

Bu grupta patates ve tahıllar gibi nişasta içerenler yanında, nişasta gibi bir polisakkarit olan inülin, lihenin ve selüloz içeren hammaddeler söz konusudur. Etanol fermantasyonundan önce hammaddenin içeriğindeki oligosakkarit veya polisakkarit yapısındaki karbonhidratlar enzimatik hidroliz veya asit hidrolizi gibi yöntemlerle mikroorganizmanın kullanılabileceği monosakkaritlere dönüştürülmelidir. Nişastalı hammaddelerden patates Almanya, Macaristan, İtalya ve Amerika'da; çavdar Rusya ve Almanya'da; buğday İngiltere'de; pirinç İngiltere, Fransa, İtalya ve Doğu Asya memleketlerinde (Japonya ve Çin); darı Akdeniz memleketlerinde alkol üretiminde kullanılır. Selülozlu hammaddeler İsveç, Amerika ve Almanya'da, selüloz fabrikasyon artıkları ise Almanya ve Norveç'te alkol hammaddesi olarak kullanılır.

d) Diğer hammaddeler

Bu hammaddeler nadiren fermantasyonda kullanılan veya kullanılması önerilen hammaddelerdir. Okaliptüs ağaçları, çam gibi orman ürünleri; talaş, atık-kağıt, saman gibi selülozik atıklar, fındık yağı ekstraksiyonundan açığa çıkan polisakkarit atıklar; peynir üretimi sonrası açığa çıkan peynir altı suyu bunlar arasındadır. Ayrıca kalsiyum karpit ve kireçten elde edilen asetilen ve kok üretiminde oluşan etilen üzerinden de etil alkol elde edilebilir. Sentetik olarak kalsiyum karpit asetilen üzerinden Almanya ve İsveç'te, kok fabrikasyonu sonucu oluşan etilen üzerinden de Fransa ve Almanya'da alkol üretimi yapılmaktadır.

Sıra Sizde 1: Alkol üretiminde kullanılan hammaddeleri sınıflandırıp kısaca bilgi veriniz.

Hammaddelerin etanol üretimi için hazırlanması

Hammaddeleri fermantasyona uygun hale getirmek için bir ön işlem gerekmektedir. Geçmişte, substratın orijinal kompozisyonunun getirdiği fiziksel kısıtlamalarda göz önüne alınarak mümkün olduğunca ideale yakın hammadde üretimine yeterli önem verilmemiştir. İdeal fermantasyon işlemi için substratın aşağıdaki özellikleri içermesi gerekir:

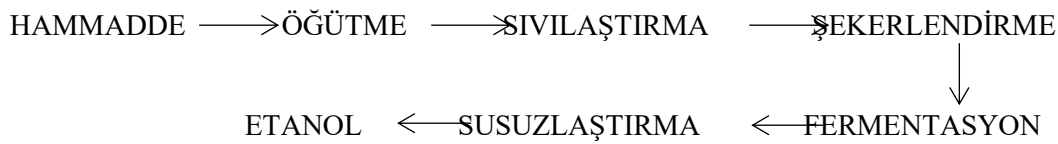
1. Fermente olabilecek şeker konsantrasyonu, belirli fermantasyon metoduna uygun olacak şekilde düzenlenmeli ve işlem sonunda arta kalan şeker miktarının minimum seviyede tutulacağından emin olunmalıdır.
2. Substrat uygun sıcaklık derecesinde ve optimum pH'da berraklaştırılmalı ve maya için gerekli besin maddelerini yeterli miktarda içermelidir.
3. İnokulum hariç diğer mikroorganizmalar, pastörizasyon, antibiyotik veya antiseptik ilavesi, sterilizasyon metodlarının biriyle yok edilmelidir. Seçilen yok etme metodu ve derecesi, çalışmakta olan fermantasyon sistemine bağlıdır.
4. Maya üzerinde toksik etkiye sahip maddeler, uygun derecede azaltılmalı veya tamamen kaldırılmalıdır.
5. Osmotik basıncın ters etkisi uygun seviyelerde tutulmalıdır.

Çizelge 2. Farklı hammaddelerden elde edilen etanol verimi (Balat ve ark. 2007)

Hammadde	Etanol potansiyel (l ton ⁻¹)
Şeker Kamışı	70
Şeker Pancarı	110
Mısır	360

Pirinç	430
Buğday	340
Arpa	250
Tatlı Sorgum	60
Küspe ve diğer selülozik biyokütleler	280

Kullanılan hammadde kaynağı ne olursa olsun etanol üretimi sırasında kullanılan yöntemlerin temel prensipleri aynıdır. Etanol üretiminde biyokütle, dört ana basamaktan geçerek etanole dönüşür. Bu basamaklar; şekerin açığa çıkması için ön işlemlerin uygulanması, bakteri ya da mayaların kullanılması ile şekerin etanol ve CO₂'e dönüşmesi, etanolün distilasyon yöntemi ile fermentasyon ortamındaki diğer bileşenlerden ayrılması, dehidrasyon uygulaması ile etanolde karışık bulunan suyun zaklaşdırılmasıdır (Bayrakçı, 2009). Şekil..’ de etanol üretimindeki temel basamaklar gösterilmiştir.



ALKOL VERİMİ

İspirtoculukta kullanılan hammaddelerin alkol verimleri büyük ölçüde içerdikleri fermente olabilen şeker veya bu şekere dönüştürülebilir karbonhidrat miktarına göre değişmektedir. Ayrıca işletmelerde uygulanan yöntemler de bu verimi az çok etkiler. Alkol verimi denildiğinde, kuramsal ve uygulama verimi olarak iki ayrı değer anlaşılabilir : A- Kuramsal verim, B- Uygulamadaki verim.

A. Kuramsal verim

Bu verim alkol fermentasyonu dikkate alınarak fermentasyon formülü üzerinden hesaplanan verimdir. Örneğin, heksozun etilalkole fermentasyonunda aşağıdaki eşitlik dikkate alınacak olursa, $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2 + 28.2 \text{ kcal}$, 180.1 g heksozdan 92.1 g etilalkol, buna göre ise 100 g heksozdan 51.44 g alkol oluşur. Oluşan bu alkol ml olarak hesaplanacak olursa $51.14/0.7946=64.36$ ml alkol demektir. Yani 100 g heksozdan kuramsal olarak 64.36 ml alkol oluşmaktadır ve verim % 67.75 ve nişasta söz konusu ise % 71.51’dir.

Kuramsal verimin hesaplanmasında fermentasyon ortamında bulunan fermente olabilir tüm şekerlerin etilalkole dönüştüğü varsayımından hareket edilirse, uygulamada bunun gerçekleşmesi olanaksızdır. Çünkü ortamdaki şekerin bir bölümü fermentasyonu yapan maya tarafından yeni hücrelerin oluşturulması için tüketilirken, diğer bir bölümü de gliserin, aldehit vb. fermentasyon yan ürünlerine dönüştürülür. Bu nedenle de uygulamada hiçbir zaman kuramsal verime ulaşamaz.

B. Uygulamadaki verim

Yukarıda belirtildiği gibi fermentasyon sıvısında bulunan şekerin, hücresel yapı ve diğer fermentasyon yan ürünleri oluşumu veya solunum ile yaklaşık %5’inin harcandığı kabul edilir. Böylece şekerin en fazla %95’i alkol oluşumu için fermente edilmektedir. Uygulamada ayrıca teknolojik işlemler sırasında ortaya çıkan yontemsel kayıplar da görülmektedir. Örneğin, nişastanın buharlanmasında veya selülozlu hammaddelerin hidrolizasyonu sırasında oluşan şekerlerin bir bölümü karamelleşme, melanoidin oluşumu vb. şeklinde kaybedilir. Ayrıca tüm mayşeleme, fermentasyon ve damıtma işlemlerinde karamelleşme, uçma ve buhar kaçağı vb. nedeniyle de kayıplar ortaya çıkabilir. Bu nedenle alkol verimi işletmeleri göre az çok değişmekte birlikte, daha da düşer. Örneğin, açık fermentasyon kaplarında uçma ile saf alkol üzerinden %1.3’lük bir kayıp söz konusudur. Buna göre fermentasyon sırasında CO₂ yıkama ile, ispiroculukta en az %1 verim artışı sağlanabilir.

Dikkat: Alkol verimi denildiğinde kuramsal verim ve uygulamadaki verim olmak üzere iki ayrı değer akla gelmelidir.

Damıtma nedir ?

Damıtma basit olarak, kaynama noktaları birbirinden farklı, ancak birbiri içinde çözünen sıvıların ısı işlem yardımıyla birbirinden ayrılması işlemi olarak tanımlanabilir. Latince “distillare” sözcüğünden Fransızca ve İngilizce’ye “distillation” olarak geçmiştir. Türkçe’de de damıtma ya da distilasyon olarak kullanılmaktadır. Damıtmada basit olarak “imbik” adı verilen çoğunlukla bakırdan üretilmiş özel aygıtlar kullanılır. Teknolojinin gelişimine bağlı olarak zaman içinde daha gelişmiş, hızlı verim alınan kolonlu damıtma sistemleri geliştirilmiştir. Ancak, günümüzde hala, geleneksel içki üretiminde imbik damıtmasının yeri vardır. Damıtık (distile) içki üretiminde öncelikle fermantasyon yoluyla şeker içeren bir üründen “alkollü mayşe” üretilir. Sonrasında, imbik ya da kolonlu damıtma sisteminde damıtma yoluyla yüksek alkole geçilir. Örneğin; rakı üretiminde önce kuru üzüm ya da yaş üzümünden alkollü mayşe (şarap), sonrasında bu üründen damıtma yoluyla rakı alkölü (suma) üretimi yapılır.

Basit bir imbik (damıtma aygıtı); ocak, kaynatma kazanı, kazan doldurma ve boşaltma kapak düzeneği, buhar borusu, soğutucu, soğuk su kabı ve damıtık alma kabından oluşur (Şekil 1).



Şekil 1. Rakı damıtılmasında kullanılan geleneksel bakır imbik
(<http://tadimnotlari.blogspot.com.tr/2012/07/rak-m-sarap-m.html>)

Bu aygıtlarda kesikli damıtma yapılabilir. Damıtılacak mayşe damıtma kazanına 2/3 oranında doldurulur. Alttan kazan yakılır ya da buhar borularından buhar verilerek kaynatma gerçekleştirilir. Kaynama noktasına gelen alkol buharlaşmaya başlar. Alkol buharı kazanın buhar başlığından yukarı doğru ilerler. Soğutucudan gelen soğutma suyu buharın ters yönünde ilerler. Buhar böylece yoğunlaşır ve sıvılaştıran buhar damıtık toplama musluğundan toplanır. Damıtma sonucunda 3 farklı fraksiyon ortaya çıkar : Baş ürün, orta ürün ve son ürün.

Baş ürün, kaynama noktası alkolden daha düşük olan ürünleri, orta ürün bizim istediğimiz ve daha çok etil alkolün oluşturduğu kısmı, son ürün ise kaynama noktası alkolden daha yüksek olan yüksek alkoller

ya da fuzel yağları olarak nitelediğimiz kısmı oluşturur. Damıtma sanatında bu fraksiyonların birbirinden ayrılması son derece önemlidir.

Sıra Sizde 2: Damıtmanın nasıl gerçekleştiğini ve sonucunda oluşan ürünleri açıklayınız.

Damıtma sanatı (Distilasyon) ve imbikler

Distilasyon (damıtma) basitçe bir karışımı oluşturan bileşenlerin uçuculuklarının (buhar basınçlarının) farklı olmasından yararlanılarak yapılan bir ayırma işlemi olarak tanımlanabilir. Distilasyon işleminde sıvı faz ve buhar faz olmak üzere iki faz bulunur. Bu iki faz arasında, ısıl işlemle kütle aktarımı gerçekleşir. Böylece, fazla bileşenlerce zenginleştirilir.

Damıtmada, damıtılacak sıvı ısıtılarak buharlaştırılır, oluşan buharlar soğuk bir yüzeyde soğutulularak yoğunlaştırılır ve yoğunlaşan sıvı farklı bir kaptan toplanır.

İçerisinde birden fazla bileşen bulunan bir sıvı karışımın basit bir distilasyon ile ayrıştırılabilmesi için iki temel koşul gerekir:

1- Karışımı oluşturan bileşenlerin kaynama noktalarının çok farklı olması gerekir.

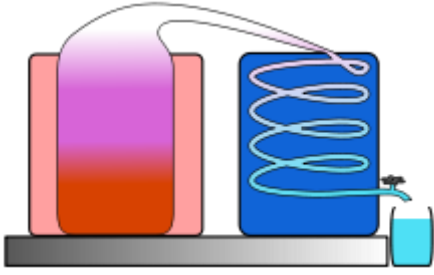
2- Bir bileşen içerisinde diğer bileşeni barındırıyorsa, diğer bileşenin en fazla % 10 oranında bulunması gerekir.

Bu şartlar sağlanmadığı sürece fraksiyonlu distilasyon yöntemine başvurulur. Damıtma işlemi sırasında, karışımlardaki maddelerden önce kaynama noktası düşük olanı (A maddesi) buhar fazda bileşence zenginleşir, bu zenginleşme süreci buharın soğuk yüzeyine ulaşıncaya kadar sürekli artar ve soğuk yüzeye geldiğinde artık A maddesi % 100 saflıktadır ve soğuk yüzeyde yoğunlaşarak saf halde ayrılır. Aynı zamanda da kaynama noktası yüksek olan (B maddesi) sıvı fazda bileşence zenginleşir. A maddesinin damıtılmasındaki aynı süreç B maddesi için işlemeye başlar ve bu şekilde B maddesi saflaştırılır. Sonra C maddesi, varsa diğer mad deler de yine belirtilen süreçte damıtılırlar.

Damıtma yöntemlerini 4 sınıfta inceleyebiliriz :

- Basit damıtma
- Fraksiyonlu damıtma
- Vakum altında damıtma
- Su buharı damıtma

Alkollü içkilerin damıtılmasında kullanılan imbik, Arapça'da “*el-inbik*” “sözcüğünden, Yunanca'ya “*ambiks*”, Batı dillerinde “*alambic*” ve dilimize “*imbik*” olarak geçmiştir.” İlk kez, Abbasiler döneminde yaşamış, Horasanlı, İran asıllı kimyacı, fen bilimci, astrolog, eczacı ve tabip olarak bilinen Ebû Mûsa Câbir bin Hayyân (721-815) tarafından icat edilip, insanlık tarihine sunulmuştur. Batılıların “Geber” ya da “Geberus” adıyla tanıdıkları bu ünlü bilgin sayesinde o dönemden itibaren kimya ve tıp alanında önemli bir aşama kaydedilmiştir. İmbik (damıtıcı), damıtmaya yarayan, damıtma işinde kullanılan araç olarak tanımlanabilir. Sistem olarak İmbik, bir ocak ya da başka bir yolla ısıtılan bir buhar kazanı ya da damıtma kazanından oluşur. Damıtma yapıldığı esnada çıkan buhar başlık, yani kazanın kapağından çıkarak bir deve boynundan geçer ve bir soğutucuda toplanır. Soğutucu, bir su dolaşım sistemi içerir ve sactan bir kap içine yerleştirilmiş bir serpantinden meydana gelmektedir.



Şekil 2. Basit imbik



Şekil 3. Endüstriyel alanda damıtma imbik

(<http://www.entipole.com/endustriyel-imbik>)

Öncelikle, saf olmayan madde bir imbikte ısıtılır. İlk önce kaynama noktası en düşük olan sıvı buharlaşır. Buhar bir soğutucudan geçirilerek yoğunlaştırılır ve bir toplama kabında toplanır. Bu sıvı bitene kadar, termometre hep aynı sıcaklığı gösterir. Sıvı bittikten sonra termometre yükselmeye başlar. Bu sıcaklık yükselmesi, ikinci sıvının kaynama noktasına erişinceye kadar devam eder ve bu sıvı da tümüyle buharlaşıncaya kadar sıcaklık yine sabit kalır. Böylece maddelerin kaynama noktalarının farklı oluşundan faydalanarak ayrılma işlemi yapılır ve karışımlar saflaştırılmış olur.

Damıtmada önceleri tek katlı ya da çift katlı basit bakır imbikler kullanılmıştır. Ancak, arzulanan alkol konsantrasyonuna geç ulaşılması (birkaç damıtma sonunda) ve enerji kaybı nedeniyle farklı arayışlara gidilmiş, teknolojik gelişime de bağlı olarak 1800'lü yıllardan itibaren kolonlu damıtma sistemlerine geçilmiştir. Üst üste konmuş 13-15 damıtma kazanından oluşan kolonlar ortaya çıkmış, ayrıca sisteme güçlü buhar veren buhar borusu, soğutucu, alkol ölçer, mayşe pompası, şilempe otomatı vd. sistemler eklenerek etkili bir damıtma aygıtı 1813 yılında Fransa'da oluşturulmuştur. Günümüzde bu sistemler rektifikasyon (arıtma) düzeneğinin de eklenmesiyle daha da gelişmiştir. Ancak, basit imbik damıtması geleneksel içki üretiminde hala kullanılmaktadır. Dolayısıyla, günümüzde içki üretiminde her iki sistemin de kullanıldığını görüyoruz. Basit imbik damıtmasının günümüzde de tercih edilmesinin nedeni sadece geleneksellik değildir. Basit damıtmayla elde edilen görece düşük alkollü distilatlar (% 60-70) hammaddeden geçen birçok unsuru içerir. Halbuki, ürün (alkol) saflaştıkça diğer unsurlar uzaklaşır. İçki endüstrisinde her iki damıtma yönteminin de ayrı ayrı önemi vardır.

KAYNAKÇA

Aktan, N., Kalkan H. 1999. Distile Alkollü İçkiler Teknolojisi. Ege Üniversitesi, Bornova-İzmir, 174s.

Anonymous 2002. Grappa. Cenro Studi e Formazione Assagitori. 10 p.

Anlı, R.E., Bayram, M. 2010. "Traditional Aniseed-Flavored Spirit." Drinks, Food Reviews International, 26:3, 246-269, DOI: 10.1080/87559129.2010.484115

Balat, 2011. "Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review." Energy Conversion and Management, 52: 858-875.

Bayrakçı, A.G., 2009. "Değişik biyokütle kaynaklarından biyoetano lün elde edilmesi üzerine bir araştırma." Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmamış), İzmir.

Bglass, J. 2010. Handbook of Alcoholic Beverages. Technical, Analytical and Nutritional Aspects, Volume I and II. Published Online: 17 DEC 2010. Print ISBN: 9780470512029. Online ISBN: 9780470976524. DOI: 10.1002/9780470976524.

Fidan, I., Anlı, R.E.2002. Yüksek Alkollü İçkiler. Kavaklıdere Eğitim Yayınları No: 6. 258 s.

Fidan, I., Şahin, İ. 1992. Akol ve Alkollü İçkiler Teknolojisi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi. Yayın no : 863, 304 s.

Fidan, I., Denli, Y. Anlı, R.E, 1996. Türkiye’de Üretilen Rakılarda Metanol Miktarı Üzerine Bir Araştırma. Gıda Dergisi (GTD), 21(6), 415-418.

Christoph, N., Bauer-Christoph, C. Eds. Flavour of Spirit Drinks: Raw Materials, Fermentation, Distillation, and Ageing. In Flavour and Fragrances. Berger, R.G., Ed. Springer: Berlin, Heidelberg, 2007, 219–239.

EEC. Official Journal of the European Union. Regulation (EC) No 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008. "On the definition, de scription, presentation, labelling and the protection of geographical indications of spirit drinks and repealing Council Regulation." (EEC) No 1576/89, L/39, 16–54.

Geographical Indications. A Discussion Paper From The International Food And Agricultural Trade Policy Council, August 25, 2003.

http://www.turkpatent.gov.tr/portal/viewimage.jsp?F_ileNo=117. Resmi Gazete, No: 22944, 25 Mart 1997

https://tr.wikipedia.org/wiki/Ebu_Musa_Câbir_bin_Hayyan

<https://www.pinterest.com/pin/453878468674869941/>

<http://www.hurriyet.com.tr/yeni-raki-dunyanin-en-iyi-100-distile-alkollu-ickisi-arasinda-15464727>

<http://tadimnotlari.blogspot.com.tr/2012/07/rak-m-sarap-m.html>

<http://www.entipole.com/endustriyel-imbik>

<http://blog.cognac-expert.com/six-zones-cognac-crus-champagne-bois-borderies-fine>

<http://www.agritrade.org/Publications/DiscussionsPapers/GI.pdf>.