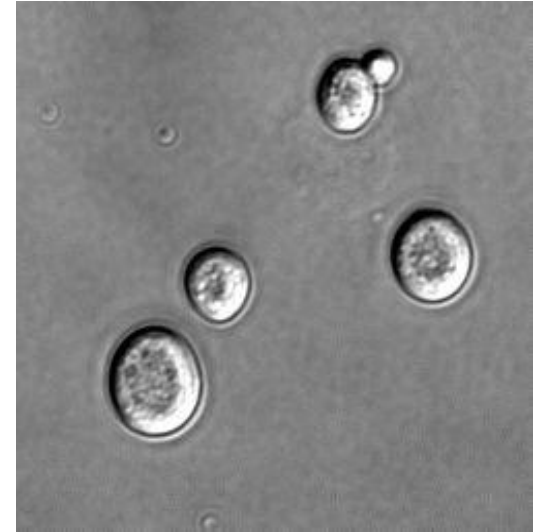




BÖLÜM 5

FERMANTASYON ENDÜSTRİLERİ



5.1. Tarihçe

Bir maddenin, içinde gelişen mikroorganizmalar tarafından başka bir maddeye dönüşmesine "fermantasyon" veya "mayalanma" adı verilir.

Meyvelerin alkolle fermentasyonu ilkel insanlar tarafından bilinmesine ve asırlardan beri tahıl ve meyvelerden içki yapılmasına rağmen; bu alandaki önemli gelişmeler, geçen yüz yıl süresince geniş bir uygulama alanına yayılmıştır.

Günümüzde bilim adamları; maya, bakteri ve küflerin hayat proseslerini, kimyasal madde üretimine yöneltmeye çalışmaktadır.

Endüstriyel fermentasyonun modern tanımı; insanlar tarafından kontrollü bir mikrobiyal fermentasyon prosesleri ile kullanışlı ürünlerin üretilmesidir.

Mayalar ve bakteriler, çok küçük boyutlarda ve tek hücreli mikroorganizmalardır. Mayaların düzensiz olmayan oval bir şekli vardır ve çapları $0,004 - 0,010$ mm arasındadır. Bakteriler maksimum $0,007$ mm boyundadır ve belli bir şekilleri yoktur, farklı şekillerde bulunur. Basiller gibi (bacilli, bacillus) çoğu bakteri çubuk şeklinde bulunur.

Küfler, çok hücreli liflerdir ve liflerin bitkisel büyüme-
siyle çoğalır.

Fermantasyonun bilimsel anlamda temeli; mikroorganizmaların işleyişi ve ekonomik kontrolleri, Louis Pasteur'un çalışmaları üzerine kurulmuştur.

Endüstriyel fermantasyonun başlaması, yararlı bir madde olan alkol üretimiyle olmuştur. 1880'de laktik asit, I. Dünya Savaşı sırasında mısırdan, aseton ve *n*-butanol, 1920-1940 arasında sitrik ve glukonik asit-fermentasyonu ile elde edilmiştir.

II. Dünya Savaşı sırasında, penisilin gibi antibiyotiklerin keşfi, bugün kullanılan mikrobiyolojik proseslerin kontrol edilmesine ve büyük teknolojik aşamalar kaydedilmesine sebep olmuştur.

Kontrol altında tutulan koşullarda oluşan fermentasyonda, çeşitli kimyasal dönüşümler de yer alır: alkolün, asetik aside; sakkarozun, sitrik aside ve dekstrozun, glikonik aside yükseltgenme reaksiyonları; aldehyitlerin, alkollere; kükürdün, dihidrojen sülfüre indirgenme reaksiyonları; nişastanın, glikoza; sakkarozun, glikoz ve fruktoza hidrolizlenmesi reaksiyonları; heksoz ve fosforik asitten, heksoz fosfat oluşumu gibi esterleşme reaksiyonları gibi.

Grzelge S.1'de fermentasyon prosesleri gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 Önemli Fermentasyon Prosesleri

Yiyecek ve İçecekler	Endüstriyel ürün	İlaçlar (Antobiyotikler)
Bira (maya) Ekmek (maya) Peynir (küf veya bakteri) Kakao (küf) Koji (maya ve küf) MSG (bakteri) Zeytinler (bakteri) Turşular (bakteri ve maya) Lahana turşusu (bakteri) Tek hücre proteini (maya, bakteri veya küf) Çay (bakteri) Sirke (bakteri veya maya) Şarap (maya) Viski (maya) Vitaminler Ergosterol (maya ve küf) Riboflavin (bakteri ve maya) Vitamin A (maya) Vitamin B3 (maya) Vitamin B12 (bakteri ve küf)	Asetik asid Aseton Aspartik asid 2,3 Butandiol n-Butil alkol Karbon dioksit Sitrik asid Dekstrin Dihidroksiaseton Etil alkol Fumarik asid Fuzel yağı Gallik asid Glukonik asid Gliserin Izoleusin Itakonik asid 2-Ketoglukonik asid 5-Ketoglukonik asid Kojik asid Laktik asid Lysin Süksünik asid Kükürtden sülfürik asid Tartarik asid Vanilin Maya Enzimler Amilaz Selüloz Invertaz Maltaz Zimaz	Amphoterecin B Bacitracin Bleomycin Candicidin Capreomycin Cephalosporin C Chloramphenicol Chlortetracycline Colistin Cycloheximide Cycloserine Dactinomycin Doxorubicin Erythromycin Gentamicin Griseofulvin Kanamycin Lincomycin Mithramycin Mitomycin C Neomycin Novobiocin Nystatin Paromomycin Penicillins Polymycin Oleandomycin Rifampin Spectinomycin Streptomycin Tetracycline Vancomycin Viomycin

5.2. Kullanım ve Ekonomi

Mikroorganizmaların sebep olduğu kimyasal reaksiyonların pek çoğu çok karmaşık olduğu için kolaylıkla sınıflandırılmaz. Bundan dolayı, fermentasyonun kendisinin başka bir "kimyasal dönüşüm" olduğu kabul edilmiştir.

Çoğu fermentasyon prosesleri, kimyasal sentezlerle doğrudan bir yarışma içindedir. Örneğin, alkol, aseton, butil alkol ve asetik asitin fermentasyon yoluyla üretimi, büyük ölçüde sentetik üretimlerinin yerini almıştır. Hemen hemen bütün antibiyotikler fermentasyon proseslerinden elde edilmektedir. Vitaminlerin, mikrobiyolojik yöntemlerle üretimi ekonomik yönden önemli hale gelmiştir.

Ashında, bazı kimyasal dönüşümler fermentasyon yöntemiyle; klasik sentez yöntemine göre daha etkin olarak gerçekleştirilebilmektedir.

Silcox ve Lee'ye göre iyi bir fermentasyon prosesi için, beş adet temel gereklilik vardır:

1. İstenilen son ürünü oluşturacak bir mikroorganizma. Bu mikroorganizma kolay ve hızlı çoğalmalı ve biyolojik bütünlüğü (uniformity) sürdürme kapasitesi olmalıdır.
2. Substrat olarak; nişasta veya çeşitli şekerlerden herhangi biri gibi ekonomik olan ham maddeler kullanılabilir.
3. Verim makul olmalıdır.
4. Fermentasyon hızlı gelişmelidir.
5. Elde edilen ürün, kolaylıkla ayrılabilir ve saflaştırılmalıdır.

Bunlar dışında, fermentasyon sürecindeki kimyasal dönüşümler ve ünit operasyonlar için bazı önemli değişkenlerin de göz önüne alınması gerekir. Bunlar; pH, sıcaklık, havalandırma - karıştırma, saf kültür fermentasyonu ve ürünlerin homojenliğidir.

Meyalar, bakteriler ve küflerin fermentasyonu için, uygun bir ortam ve gıda gerekir. Şeker ve diğer gıda maddelerinin miktarı, ürünü etkiler. En çok tercih edilen sıcaklık, 5 ile 40°C arasındadır ve pH'da ürüne büyük oranda etki eder.

Bazı mikroorganizmalar, yaşam süreçlerini sürdürmek için oksijene (aerobik) ihtiyaç duyarken; bazıları oksijensiz (havasız, anaerobik) ortamda gelişir.

Mikroorganizmaların büyüme sürecinde, enzimler ve organik katalizörler oluşur. Bunlar, istenilen kimyasal değişimi gerçekleştirir.

Mikroorganizmaların gelişmesinde, monosakkaritler gibi enerji besinleri yanında, azotlu ve fosfatlı besinlere de ihtiyaç duyulur. 1 g mayanın büyümesi için, 1,5-2,0 g monosakkarit gerekir (günlük).

Büyüme süreci sonunda, bazı maddeler (zehir etkiyi gösteren) bu gelişmeyi ve enzim aktivitesini durdurur. Bunun yanında, mayalar tarafından oluşturulan alkol miktarı (%2-15) öyle bir derişime ulaşır ki, organizma ve enzimin faaliyetini durdurur.

Dünyada, 23 000 t/yıl 'dan daha fazla antibiyotik üretilmektedir. Bunun dışında; enzimler, organik ositler, gözücüler, vitamin ve amino asitler ile monosodyum glutamat ve sitrik asit gibi fermentasyon ürünleri de büyük miktarlarda (yaklaşık 25 000 t/yıl) üretilmektedir.

5.3. Endüstriyel Alkol

Endüstriyel alkol; örnekleri sadece alkollü içkiler için kullanılırken, günümüzde ise ekonomik bir gözücü olmasının yanı sıra diğer kimyasalların sentezinde de yer alan değerli bir ham madde olmuştur.

Günümüzde endüstriyel alkol, yaygın olarak "denature" şekliyle satılmaktadır. Bunun sebebi, alkolün içilmesi önlemektir. Bu işlemden, alkolün içime kötü kokulu ve lezzetli maddeler ilave edilir, bunları alkolden ayırmak çok zordur.

Tamamen denature edilmiş tipik bir alkol formülasyonu aşağıda gösterilmiştir:

Her 100 gal (1 gal = 3,7854118 litre) 160'dan daha az olmayan derecedeki (proof) etil alkol; 0,125 ga pironat (odunun bozunmalı destilasyon ürünü), 0,50 ga asetaldeol (β -hidroksibutiraldehit), 2,50 ga metil izobutil keton ve 1,0 gal kerosen ilave edilir.

5.3.1.1. Kullanım ve ekonomisi

Alkol, hemen hemen bütün endüstri dallarında kullanılan değerli bir çözücüdür. Ayrıca, asetaldehit, etil asetat, asetik asit, etilen dibromür, glikoller, etil klorür, alil etil esterler gibi yüzlerce kimyasalın elde edilmesinde de ham madde olarak kullanılmaktadır.

A.B.D.'de, dış kaynaklı petrole bağımlılığı azaltmak için, biyolojik kaynaklardan fermentasyon ile elde edilen alkolün motor yakıtlarına katılması tartışılmıştır.

Daha çok alkol üretmek için, sadece atıklardan değil ağaç (odun), selüloz ve diğer nişasta içeren maddelerden dönüşüm için radikal olarak yeni teknolojilerin geliştirilmesi gerektiği belirtilmiştir. Ancak, %95'lik alkolün benzin ile karışmaması en önemli sorunu oluşturmıştır. Sadece %99.5 (mutlak, absolu alkol) alkol benzine karışabilmektedir. Bu da, maliyeti artırmaktadır. Çünkü, basit destilasyon yöntemleriyle, %95'in üzerindeki saflıklarda alkol elde edilememektedir. Sonuçta, mutlak alkol üretim maliyeti benzine göre yüksek olduğu için, yakıt katkısı olarak kullanımı cazip olmamıştır.

5.3.2. Üretim

Hammaddeler :

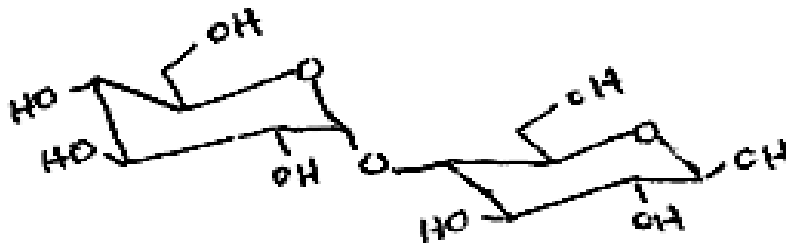
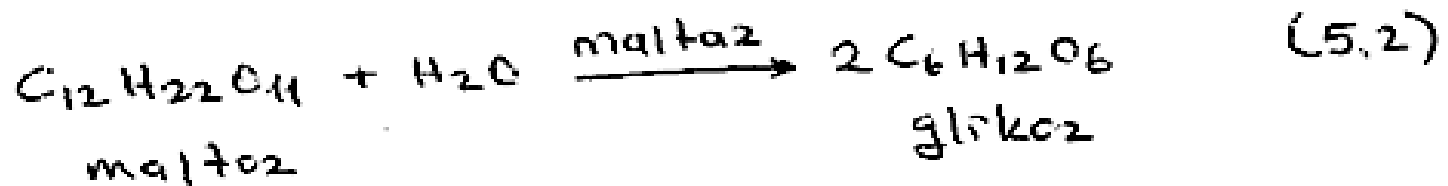
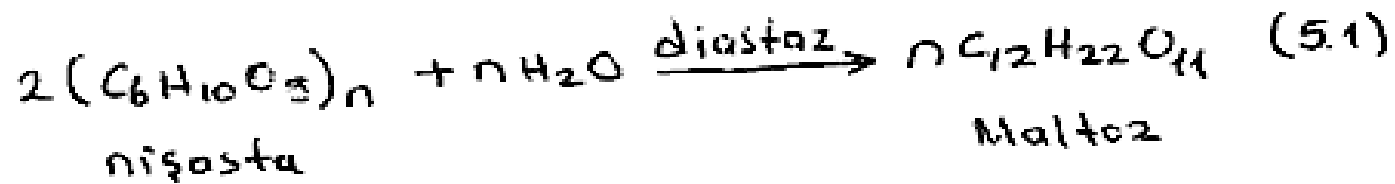
Günümüzde alkol; en çok, etilen ve diğer maddelerden sentetik olarak üretilmektedir. Bunun dışında, odunun hidrolizinden (odun, odun atıkları ve selülozik maddelerin) ve fermentasyon ile mısır ve melas gibi karbonhidrat kaynaklarından elde edilmektedir. 1981 yılında A.B.D'de üretilen 760×10^6 L civarındaki endüstriyel alkolün, sadece %3'lük kısmı fermentasyon yoluyla üretilmiştir.

Ancak, karbonhidrat kaynaklarının fiyatının ucuzlaması ve petroldeki azalma bu süreci önemli kılacaktır.

Mısır, fermentasyon ile alkol üretilerek en iyi ham madde olarak görülmektedir. 25 kg mısırdan 9-11 L alkol elde edilebilmektedir.

- Alkol fermantasyonundaki temel reaksiyonlar:

1. Monosakkarit üretim eşitlikleri;



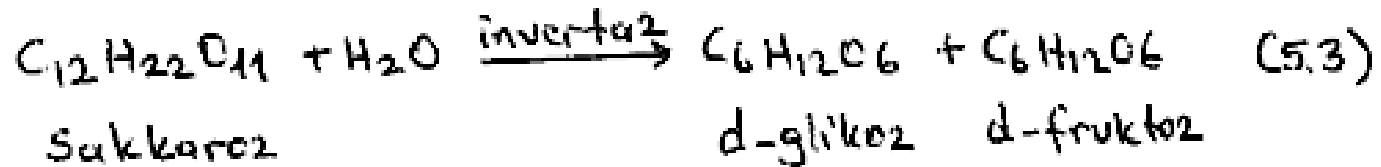
(4-O-α-D-glikopiranosil-D-glükoz)

Maltoz

Malt şeker

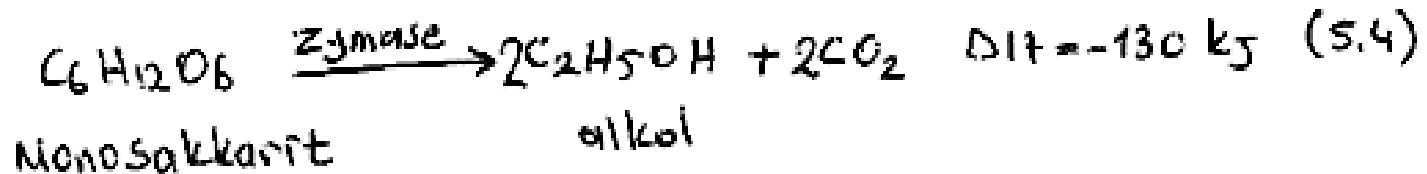
Maltobroz

2. İnversiyon

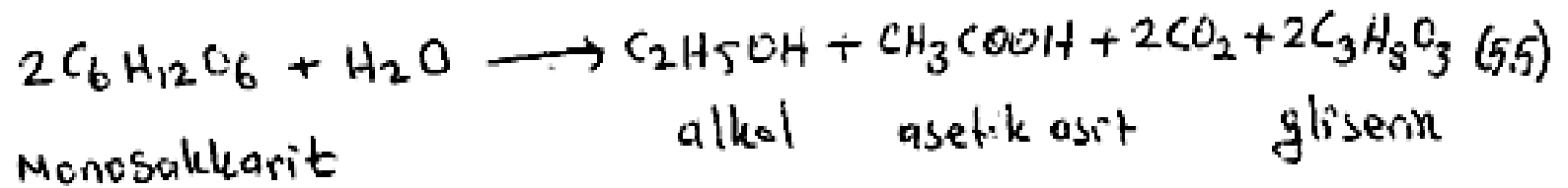


Şeker (sakkaroz) fermente edilecekse, önce invertaz enzimi ile glikoz ve fruktoza parçalanır daha sonra alkole dönüştürülür.

3. Fermentasyon reaksiyonu



*zymase (zimaz) enzimi: Doğal olarak mayalarda bulunan şekerli alkole ve CO_2 'e parçalayan enzim.



Alkol fermentasyonunda, az miktarda gliserin oluşur:

Fermentasyon reaksiyonlarında, bu basit reaksiyonların yanında pek çok reaksiyon olur.

Maya ile fermente edilmiş protein içeren maddelerde; alkol yanında, "füzel alkoller" = füzel yağları = patates yağı" olarak adlandırılan ikiden fazla karbonlu

alkoller oluşur. Bu alkollerin başlıcaları : 1- ve 2-
propanoller, izomerik butanoller, amil alkol, heksanol'dür.
Ayrıca, furfuralda bulunur.

1000 kısım alkol içindeki füzel yağlarının miktarı, 3 ile
11 kısım arasında değişir.

Endüstriyel alkol üretimi için basitleştirilmiş akım-
diyagramı şekil 5.1 'de gösterildiği gibi, ünit operasyon-
ları ve kimyasal dönüşümleri içerir.

petrol fraksiyonundan alkol üretimi ile fermentasyon
prosesi, yarışan proseslerdir ve temel işlemler karşı-
laştırmalı olarak aşağıda verilmiştir.

Fermentasyon alkolü

- Melas veya mısırın tazelemesi
- Mısır veya melasın depolanması
- Mısırın öğütülmesi
- Mısır püresinin, malt veya asit ile ısıtılarak hidrolizi
- mikroorganizma (kültür) büyütmek
- Seyreltilmiş invert melas veya mısır püresinin fermentasyonu
- Alkolün destilasyonu
- Alkolün retriifikasyonu ve saflaştırılması
- CO_2 , yem ve potasyum tuzları gibi yan-ürünlerin geri kazanılması

Etilenden alkol (sentetik)

- Etilen içeren petrol gazlarının sıvılaştırılması
- Etilen ve etan elde etmek için retriifikasyon
- Etanın, etilene dehidrojenasyonu
- Bir katalizör üzerinde hidrasyon
- Alkolün destilasyonu
- Retriifikasyon ve saflaştırma

Endüstriyel Alkol üretimi

Şekil 5.1'deki akım-diagramında, mısırdan alkol üretimini içeren çeşitli işlemler şu şekilde sıralanabilir:

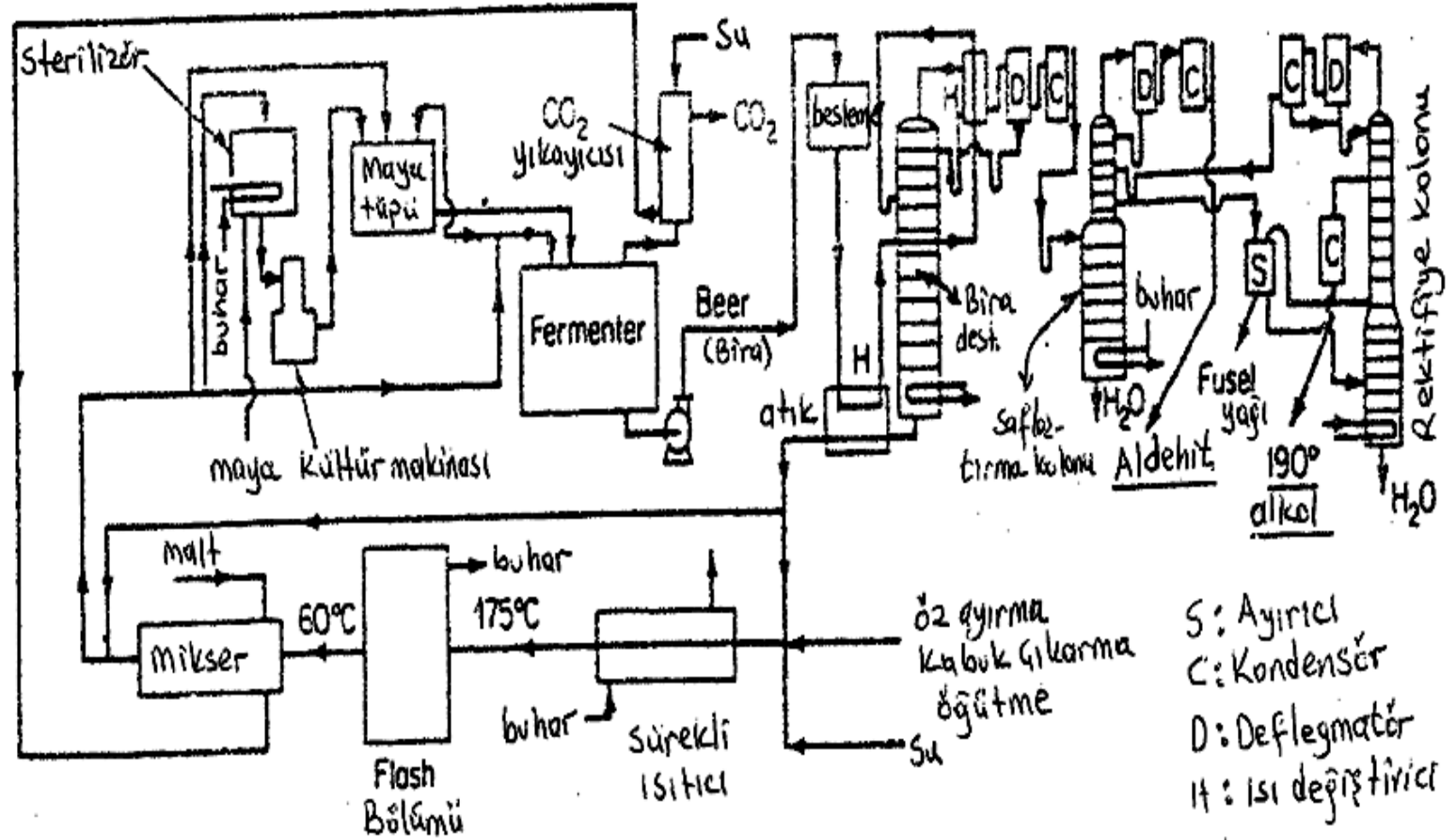
1. Mısırın özü çıkarılır, kabukları ayrılır (degerminasyon) ve değirmende öğütülür. Bu işlem, yaş ya da kuru proses olarak yapılabilir.
2. Öğütülmüş tahıl, jelatin şeklini alması için ısıtılır. Amilaz enzimi nişastayı fermente edilebilir şekere çevirir. Isıtma işlemi, süreksiz veya sürekli olarak basınç altında yapılır. Sürekli proseste, tahıl 1-5 dakika arasında ön-pişirmeye uğratılır. Daha sonra buhar ile ısıtılır, bu sırada sıcaklık 175°C 'ye yükselir. Elde edilen püre, bir seri borulardan geçirilerek hızlı soğutma bölümüne geçirilir. Bu bölmeden 60°C 'de çıkan tahıl püresi karıştırıcıya gönderilir.

Burada püre, malt ve su ile karıştırılır ve fermentöre gönderilir. Bu arada, toplam kütleinin %5'i oranındaki seçilmiş maya bir tüpte büyütülür. öncelikle basınç altında soğutma yapılarak sterilizasyon uygulanır. Bu mayaya asidik koşullara dayanabilmesi için kültür ilave edilir (mayalar ve bakteriler asidik koşullarda gelişemez).

3. Buradan fermentöre gönderilir. pH, H_2SO_4 ile 4,8-5,0 olacak şekilde düzeltilir. Fermentasyon reaksiyonu ekzotermik olduğu için, sıcaklığın $32^{\circ}C$ 'yi geçmemesi, soğutma yapılarak sağlanır. Fermentasyon döngüsü, 40-72 saat arasında devam ettirilir.

4. Fermentasyon işlemi tamamlandıktan sonra, fermentörde kalan özeltiye "beer = bira" denir. Bira özeltisi içinde, hacimce % 6,5-11 oranında alkol bulunur. Bu alkol destilasyonla ayrılır; alkol özeltisi (bira), bira damıtma kolonuna üstten beslenir. Yavaş yavaş aşağı doğru inerken, düşük kaynayan bileşenlerini kaybeder. Destilasyon kolonunun altında toplanan ve "kolon artığı = stillage" adı verilen özelti bir ısı-değiştiriciden geçirilir. Bu özelti içinde; proteinler, şekerler ve vitaminler bulunur. Bu sebeple, özelti buharlaştırılarak hayvan yemi olarak kullanılmak üzere bir pısa elde edilir.

5. Alkol, su ve aldehitleri içeren ana özelti, bir ısı değiştiriciden geçirilerek kısmi yoğunlaştırıcıya (deflagmatör = dephlegmator = fraksiyonlu destilasyonda kullanılan bir ağıt; buhar karışımını soğutarak yüksek kaynayan fraksiyonları ayırır (yoğunlaştırır) gönderilir. Burada yoğunlaşan; % 50 alkol,

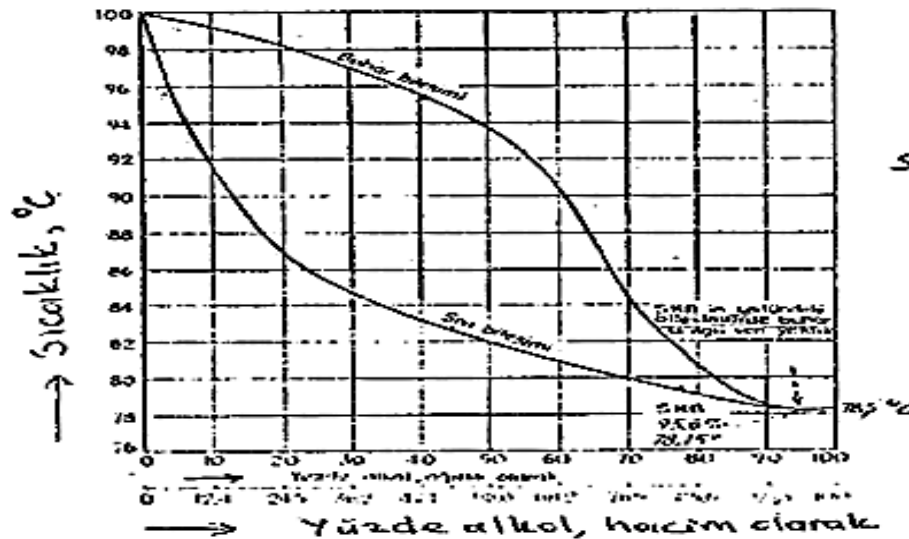


Şekil 5.1. Endüstriyel alkol (fermentasyon ile) üretimi için basitleştirilmiş akım-diagramı.

aldehitler veya diğ̈er uçucu maddeler kondensöre gönderilerek tamamen yoğunlaştırılır. Bu kondensat; "ana (baş) ürün" olarak dışarı alınır. Çoğu kez, "yüksek şaraplar = high wines" olarak adlandırılır.

6. Ham Gezelti, aldehit kolonundan geçirilerek rektifiye kolonuna gönderilir. Burada, alkolün derecesi artırılır ve saflaştırılır. Saflaştırma işlemi şu şekilde yapılır: Deflөгmatörden geçen ana ürün, alkolü bu kolonda tutmak ve üst plakalardaki geri soğutma işlemini yapabilmek için kısmen yoğunlaştırılır. Alkol ve aldehit gibi uçucu bileşenleri (eser halde, kalıntı) içeren ürün, tamamen yoğunlaştırılarak, bir üst tabakadaki aldehit destilatına katılır. Kolonun en üstüne yakın bir yerden, % 95-95,6'lık alkol çekilir ve satılmak üzere depolanır. Kolonun en altında kalan yüksek kaynayan fusel yağı destilatı soğutulularak ayrılır. Ayırma işlemi özel bir kolonda yapılır. Geçirli amaçlarla gözücü olarak sabılacak amil alkol dışındaki diğ̈er alkollerden kurutarılır (rektifikasyon).

7. (6)'daki rektifikasyon kolonun alt kısmında kalan kısım suya bağaltılır. Alkol-su karışımını, gözetti ruindeki diğer uçucu madde buhar bileşimlerinden daha güçlü yapmak için retriğe edilir. Ancak, ŞEKİL 5.2'de de gösterildiği gibi % 95,6 dan daha güçlü (dereceli) alkol elde etmek retriğeyle mümkün olmaz. Çünkü, su bu bileşimde alkol ile sabit kaynayan ikili bir karışım oluşturur.



SKB : Sabit kaynayan bileşim

ŞEKİL 5.2 : Alkol-su sisteminin 101 kpa (760 mm) basınç altındaki, buhar-sıvı sisteminin sıcaklıkla değişmesi grafiği.

5.3.3. Absolü (mutlak) Alkol

Absolü alkol, pratik olarak %100 etil alkol demektir. Çoğunlukla "mutlak alkol" olarak bilinir. Diğer safsızlıklardan çok su önemli olduğu için, bazen bunun bir ifadesi olarak da, "susuz = anhidrit = alkol" da kullanılmaktadır.

Geçmişte susuz alkol, %95-96'lık endüstriyel alkol içinde bulunan %4-5 oranındaki suyun sönmemiş kireç ile absorplanması ve daha sonrada destillenmesi ile elde edilmekteydi. Ancak, bu proses pahalı olduğu için, yüksek kalitede susuz alkol üretilmesine rağmen yerini başka proseslere bırakmıştır.

%100 alkol elde etmek için, kalan %5 oranındaki suyun ortamdan uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler kullanılmış veya önerilmiştir. Bu yöntemler çizelge 5.1'de gösterilmiştir.

En eski yöntem; %95 azeotrop (alkol-su karışımı) içine
ağır bir azeotrop karışımı oluşturan üçüncü bir bile-
şen kutulur. Bu karışımın kaynama noktası (SKB), %95'lik
alkolden veya sudan daha düşük olmalıdır.

Örneğin, benzen üçüncü bileşen olarak kutulduğunda; sistemde
üç adet sabit kaynayan ikili karışım; bunlardan ikisi
homojen (alkol-su ve alkol-benzen) bir heterojendir
(su-benzen); bir adet de, yine sabit kaynayan üçlü
karışım (alkol-su-benzen) oluşur.

Çizelge 5.1. Absolu alkol üretimi için ayırma yöntemleri

Etanol, %	Proses	Gerekli enerji, kJ/L
100	¹ Dual destilasyon	7600
100	CO ₂ ile ekstraksiyon	2200-2800
100	Çözücü ekstraksiyonu	1000
95	Normal destilasyon	5000
100	Vakum destilasyonu	9300
100	Azeotrop destilasyonu	2600
95	Gök etkili vakum	2000
100	Adsorpsiyon ile dehidratasyonu (CaO üzerinde kurutma)	335
100	Düşük kaynayan benzinle azeotrop karışımı	800
100	Moleküler elek	1300-1750
10	Ters osmoz	140

Sistemde üçlü karışım, en düşük kaynayan oluşumdur (64,85'de kaynar, benzen-alkol-su sistemi). Bu sistem destilasyon kolonunun üstünde, absolu alkol (kn 78,3°C) ise en altta toplanır.

Aynı prensiple, dehidratasyon bileşeni olarak propil alkol gibi diğer organik maddeler de kullanılabilir.

Bu üçüncü bileşen çoğu zaman, "dehidratasyon veya uzaklaştırma maddesi" veya "taahhüt" olarak adlandırılır.

3 Dual destilasyon : ikili karışımındaki bileşenlerin ayrıldığı bir destilasyon sistemi. Sistem, önce düşük kaynama noktasındaki bileşenin sıcaklığına ayarlanır. Ayrıldıktan sonra sıcaklık, yüksek kaynayan bileşenin sıcaklığına ayarlanır.

Alkol sıvıdaki suyun uzaklaştırılması için önerilen en yeni proselerden birisi; selüloz veya mısır unu (cornmeal) ile adsorpsiyondur. Yine bu amaçla, Al_2O_3 ve SiO_2 gibi adsorbanlar da kullanılmaktadır.

Diğer bir ümit veren gelişmelerden birisi de, sıvı CO_2 ile alkolün ekstraksiyonudur (süper kritik ekstraksiyon). Dibutil ftalat gibi sıvıla karışmayan, fakat alkol için iyi gözücü olan diğer gözücülerin kullanılması da araştırma aşamasındadır.

5.3.4. Biralalar, şaraplar ve likörler

Fermentasyon ile içki yapımı, ilkel insanlar tarafından bulunmuş ve binlerce yıldır da bir sanat olarak sürdürülmektedir.

Alkollü içkiler üç ana grup altında toplanmıştır:

1. Malt likörler
2. Fermente şaraplar
3. Destillenmiş likörler

Bira ve ale (bir çeşit bira, kuvvetli) için malt (çimlendirilmiş tanecik) gerekir (fermente edilebilir karbonhidrat oluşumu için).

Şaraplar; meyve şekerlerinin maya ile etkileştirilmesi ile üretilir.

Destillenmiş likörler; fermente edilmiş likördür. Daha sonra alkol derecesini arttırmak için destillenir.

Cin (Gin): Destillenmiş içkidir, alkol, su ve tat veya aroma veren maddelerin bir bileşimidir. Fıçılarda dinlendirilmez, saklanmaz veya bekletilmez.

Viski (Whisky): Mısır, arpa ve çavdar gibi tahılların fermente edilerek destillenmesi ile üretilir.

Rom (Rum): Fermantasyon ile melas ve şeker kamışı suyundan destilasyonla elde edilir. En az üç yıl bekletilerek olgunlaştırılır, renk vermek için bazen karamel katılır.

Brendi (Brandy): Fermente edilmiş meyve sularının destilasyonu ile elde edilir. Genellikle meşe ağacından yapılmış fıçılarda dinlendirilir. Rengi karamel veya meşe odunu katılarak oluşturulur.

Likörler (Liqueurs): Brendiye veya alkol-su karışımına şeker ve tat/lezzet-aroma veren, meyve, çiçek veya bitki özünün katılmasıyla hazırlanır. Çoğu likörlerin alkol derecesi %20-65 arasındadır.

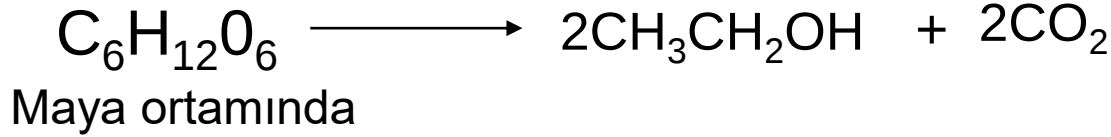
Destillenmiş içeceklerin bira ve şarap ile karşılaştırılması:

İçki	Kaynağı	Alkol (%)
Brendi	Meyve suları	40-50
Viski	Tahıl taneleri	40-55
Rom	Melas/şeker kamışı	40-55
Şaraplar	Üzüm veya diğer meyveler	10-22
Biralar	Arpa vb. tahıllar	4-8

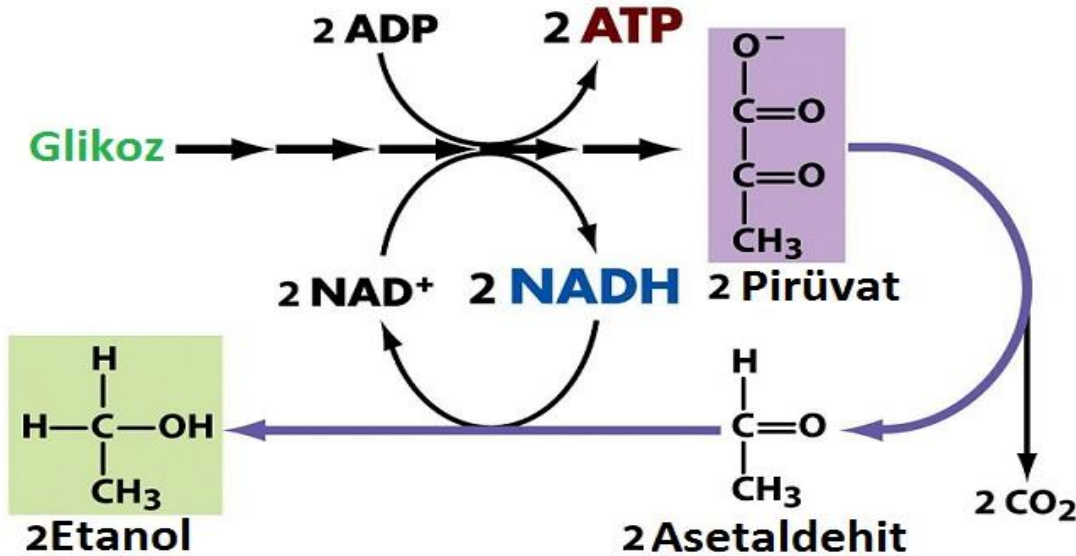
Çeşitli İçkilerdeki Alkol Oranları ve Dereceleri

İÇKİ TÜRÜ	ALKOL ORANI (%)	DERECESİ
Bira	4 – 6	8 – 12
Şarap	7 – 15	14 - 30
Şampanya	8 – 14	16 – 28
Destile içkiler	40 – 95	80 - 190

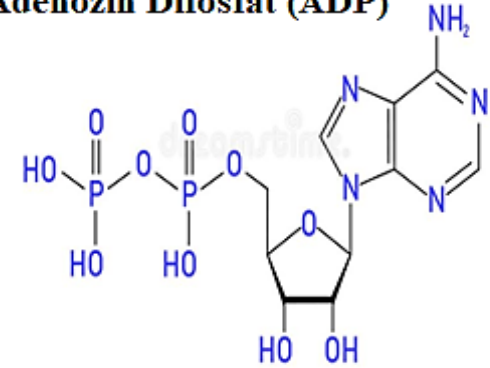
Glikozun fermantasyonu



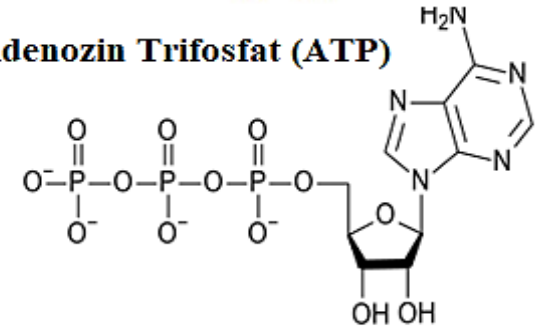
Etil Alkol Fermantasyonu



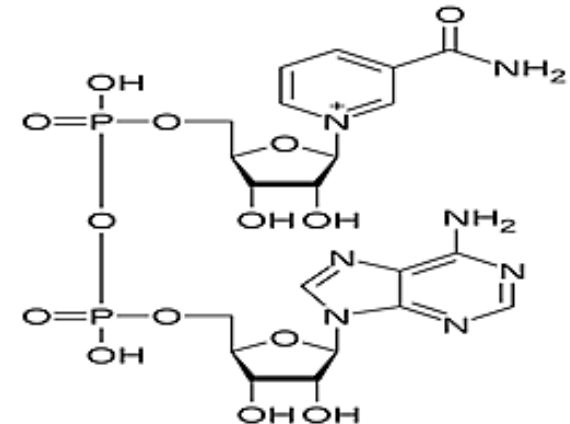
Adenozin Difosfat (ADP)



Adenozin Trifosfat (ATP)



Nikotinamit Dinükleotit (ADP)



5.3.4.1. Kullanım ve ekonomi

Alkollü içeceklerin toplam dünya ticareti 32 milyon dolardır. Bu satışta ilk sırayı, 9,200 milyon dolar ile Fransa almıştır. Diğerleri sırasıyla; İtalya (3,765), İspanya (2,150), Almanya (2 milyon), Hollanda, Meksika, Avustralya, A.B.D. ve İrlanda'dır.

5.3.4.2. Ham maddeler

Temel ham maddeler; karbonhidrat içeren tahıllar ve meyvelerdir. Bu ham maddeler, ülkeden ülkeye veya iktiden iktisyeye değişen çok çeşitli tahıl ve meyveler olabilir. Örneğin, Rusya'da patates fermente edilerek destillenir ve votka elde edilir. Benzer şekilde, Meksika'da "maguey" (sıcım yapımında kullanılan bir çeşit ağaç) ağacının suyundan fermentasyonla "pulque" adlı iktiy elde edilmektedir. Ancak, dünyada fermentasyon için başlıca; mısır, arpa ve çavdar gibi tahıllar ile pirinç ve üzümler ham madde olarak kullanılmaktadır.

5.3.4.4. Bira

Bira ve benzeri düşük alkollü (%2-7) içkiler; çeşitli tahılların mayalandırılması ile hazırlanır. Genellikle, çok veya az acımsı bir tat vermek ve fermentasyonu

Kontrol etmek için şerbetiçtu (hops) ilave edilir.

Tahıl olarak arpa kullanılır, gerekli enzimleri geliştirmek ve arzu edilen tat-koku oluşturmaya için çimlendirilir (malt oluşumu). Malt oluşturmaya yardımcı olması için, parçalanmış pirinç, yulaf veya mısır da kullanılabilir. Bu amaçla, Almanya'da buğday; pirinç ve darı çim'de kullanılır. Mayalandırılmış şekerler ve şuruplar (mısır şekeri veya glikoz) ile mayalar ham maddeleri tamamlar.

Bira için en önemli tahıl, kısmi çimlendirme ile malta dönüştürülen arpadır.

• Malt hazırlanması:

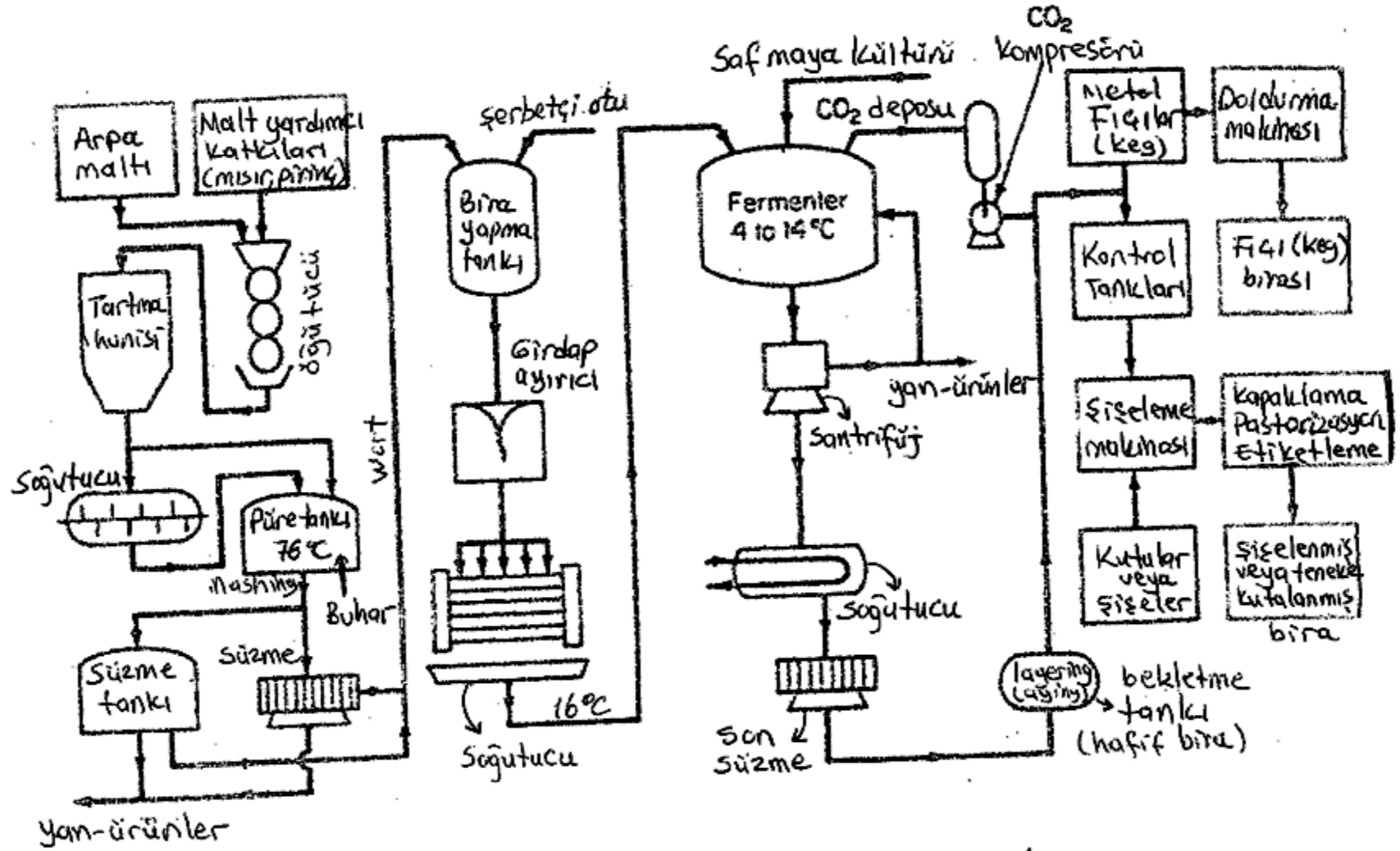
Arpa soğuk suya bastırılır ve yere (veya özel bir balmaya) yayılır. Bu şekilde 5-8 gün tutulur, düzenli olarak alt-üst edilir. Çimlenme (filizlenme) devam ederken dereceli olarak su ilave edilir. Enzimlerin oluştuğu bir zamanda ısı ile büyüme durdurulur. Büyüme boyunca oksijen absorplanır ve CO_2 salınır; ayrıca diastaz enzimi oluşur. Bu enzim; biyolojik bir katalizör olup; çözünmüş nişastoyu, daha sonra maltaz tarafından glikoza dönüştürecek olan bir disakkarit olan maltoza çevirir.

Bira üretimi akım-diagramı şekil 5.3'de verilmiştir.

Üretim proses aşae ayrılabilir: (1) Öğütölmüş arpa maltı -nın püre (lapa) haline getirildiğı "mashing = lapalaştırma" işlemi ve bunun sonucunda oluşan "wort" (Bu terim; arpa maltı ve malt katkılarının, ekstraksiyonu ve çözünürleemesi sonucunda elde edilen çözeltiyi ifade eder. Birleşim, kütlee. %17-24 arasında değişen katı madde içerir. (2) Fermentasyon ve (3) Depolama, son işlemler ve satış için paketlenme.

proses basamakları

1. Öğütme: Arpa maltı ve diğer özel malt kurisini değirmende öğütölür. Tarta havisinden geçirilerek, bakır püre (lapa, mash tun) tankına boşaltılır.
2. Mashing (Lapalaştırma, püre): Öğütölmüş maddelerin, suyla yumuşatılarak (maceration) ekstraksiyonu dur. Burada, nişasta çözünürleştirilir, çözünen malt nişastası da, dekstrin ve malt şekeline dönüştürölür. sıcaklık, 75°C'ye yükseltilir ve "wort" içindeki maddelerin çözünmesi sağlanır. Çözünmeyen, kısımlar süzölerek ayrılır.
3. "wort = bira sırası" bira yapma tankına alınır, ferbetör etü katılarak yukarıda 1-5 saat preerilir.



ŞEKİL 5.3. Bira üretimi için basitleştirilmiş akım-diagramı.
 (Bira maltı 13,6-15,4 ; malt katkıları 4,7-5,5; Şerbetçi otu; 0,19-0,48
 maya; 0,29-0,38 – 100 L bira için kullanılan hammadde ve katkılar)

Bu işlemin amacı; bira şirasını istenilen dereceliğe getirmek, sterilize etmek, enzimlerin tümünü bozmak, çuğun proteinleri pıhtılaştırmak, maltımsı kokuyu değiştirmek, şerbeti otundan reçine tanenlerini ve aromasını ekstrakte etmektir. Bu süre sonunda şerbeti otu kalıntıları, girdap ayırıcıdan hızlı bir şekilde süzülerek ayrılır. "wort" soğutulmaya hazır hale getirilmiştir.

4. Soğutma işlemi : Bu işlem sadece sıcaklığı düşürmekle kalmaz, aynı zamanda bira şirasının fermentasyonun başlaması için yeterince havanın absorplanmasını sağlar.

5. Fermentasyon : Soğutulmuş şıra seçilmiş mayalarla karıştırılarak fermentöre gönderilir. Fermentasyonun başlama sıcaklığı $4-6^{\circ}\text{C}$ dir ancak, ilerledikçe sıcaklık 14°C 'ye yükselir. Bunun sebebi, şekerin CO_2 ile ve etil alkolle maya enzimleri tarafından dönüştürülmesi sırasında enerji açığa çıkmasıdır (650 kJ). Sıcaklık, fermentör içine daldırılmış soğutucularla kısmen kontrol edilir. Çıkan CO_2 , basınç altında depolanır ve daha sonra biranın CO_2 ile doyurulması için kullanılır.

5. Maya yuvaş yuvaş fermentörün altında çöker, bu süre 7-10 gündür. Sıvı bir köpük altında kalmıştır. Bira fermentörden ayrılırken, süspansiyon şeklindeki şerbetçi otu reçineleri, çözünmeyen azotlu bileşikler ve az miktarda maya taşır.

6. Bira güzeltisi; santrifüjlenir, soğutulur ve son süzme yapıldıktan sonra ikinci fermentasyonun yapılacağı "hafif bira tonki = bekleme, lagering, aging" alınır. Burada, 0-2°C arasında 1-4 ay tutulur. Bu sürede, tat ve aroma iyice olgunlaşır, tanninler, proteinler ve şerbetçi otu reçineleri çöktürülerek uzaklaştırılır. Bu sürenin sonuna doğru, bira 50-70 kPa basınç altındaki CO₂ ile doyurulur. Açık renkli bira için, bira CO₂ atmosferinde kağıt hanıru üzerinden süzülür.

7. Son işlemler: Fıçılara veya fişelere biranın doldurulması, pastörizasyon, kapaklama, etiketleme ve satış.

Metal fıçılardan (kegs) alınan bitalar olduğu gibi kullanılır pastörize edilmez. Bazı şişe bitoları da pastörize edilmez; atık maya hücreleri ve zararlı bakteriler hassas membranlar kullanılarak, süzülüp ayrılır. Bu ultra

filtrasyon işlemi sonucunda elde edilen bira "şişelenmiş fıçı birası = bottled draft beer" olarak adlandırılır.

Genel olarak bira içinde %4 karbohidrat bulunur. Light biralarda, bu oran sifına yaklaştırılır. Bunun için, fermentasyon sırasında glükonitaz enzimi ilave edilir. Bu enzim fermente olmamış karbohidratları glükosa dönüştürür. Glüköz de, alkolle fermente olur.

5.3.4.5. Şarap

Şarap, binlerce yıldan beri üzüm suyundan fermentasyon ile yapılmaktadır. Şarabın tadı, rengi ve kokusu; kullanılan üzüm cinsine, yetiştirildiği toprağa ve güneşe bağlı olarak değişir. Şarabın rengi büyük oranda, üzümün cinsine ve fermentasyondan önce, üzüm kabuklarının preslenip preslenmemesine bağlıdır.

- Şaraplar şu şekilde sınıflandırılabilir: Alkol oranı %7-14 arasında olan "doğal şaraplar"; alkol oranı %14-30 arasına yükseltilen "kuvvetlendirilmiş şaraplar"; Bu şaraplara alkol veya brandy (konyak) katılır. "Tatlı veya sert şaraplar"; "köpüklü ya da köpüksüz şaraplar". Tatlı şaraplar, fermente elmadan kalan şeker artıkları içerir (tat bundandır).



Keg (fıçı), genellikle paslanmaz çelikten yapılmış, karbonatlı veya karbonatsız, bira ve diğer alkollü veya alkolsüz içecekleri, genellikle basınç altında tutmak için kullanılan metal bir kaptır. Fıçı, bira fabrikasında daha verimli temizlik ve doldurma sağlamak için 1960'ların başında tanıtıldı.

Kırmızı sert şarap üretim süreci :

Kırmızı veya siyah üzüm kullanılır.

1. Üzüm, ezme makinasından geçirilir. Üzüm sıkılır ancak çekirdeği kırılmaz, kabuk ile birlikte ayrılır.

2. Elde edilen ezme (pulp) veya şıra 10-30 ton kapasiteli büyük tanklara alınır. Burada, yabancı mayanın gelişimini kontrol etmek için sülfüröz asit ilave edilir. Seçilmiş mayanın aktif kültürü, şıra hacminin $10^3 \cdot 5$ 'i oranında katılır. Fermentasyon sırasında yükselen sıcaklık, soğutma cubukları ile 30°C 'de tutulurarak kontrol altına alınır. Ağığa çıkan CO_2 gazı, sap ve çekirdekleri şıra yüzeyine çıkarır. Bu, şaraba renk ve aroma veren maddelerin ekstraksiyonunu sağlar.

3. Şarap son olarak, kapalı tanklara alınarak 2-3 hafta boyunca şarap mahzeninde bekletilir. Bu süre içerisinde mayalar kalan şekeri fermente eder.

Bu işlem, şarabın renginin gelişmesine, berraklaşmasına ve tadın iyileştirilmesi ile bekletme süresinin kısıllanmasına olanak verir. Dipte kalan kalıntılar uzaklaştırılır. Berraklaştırma (klarifikasyon) için, bentonit veya diğer diatome türü topraklar kullanılabilir.

4. Elde edilen şarap, içine taneler, asitler ve şeker katılarak veya diğer şaraplarla karıştırılarak (blending) ticari standartlara uygun hale getirilir.

Bazı şaraplardan şarap tortularını veya ham potasyum asit tartarati uzaklaştırmak için yapılan süzme işlemi, standart bir işlem olmuştur.

Çabuk -yaşlandırma (aging) yöntemiyle 4 ay içerisinde tadı iyi olan şarap üretmek mümkündür. Bu yöntem; postörizasyon, dondurma, u.v, güneş ışığı, ozon, karıştırma ve havalandırma gibi uygulamaları içerir. Şarap, 3 hafta ile 1 ay arası gibi bir sürede dondurularak tutulur ve ardından az miktarda oksijen geçirilir, beklendirilir ve süzülür.

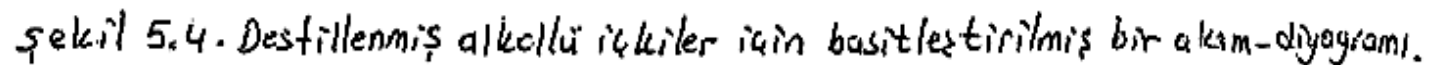
5.3.4.6. Destillenmiş sert içkiler

Fermente olmuş çeşitli ürünlerin, destilasyon ve yaşlandırma (dinlendirme, bekletme) sonucunda elde ettikleri çeşitlerdir. Sert alkollü içkilerin üretim süreciyle ilgili akım -diagramı Şekil 5.4'de görülmektedir (Sayfa 28a).

Brandy (brendi) veya konyak; şaraptan veya şarap üretim sürecinde kullanılan ezilmiş üzüm pasasından, destilasyonla elde edilir.

5.4. Butil alkol ve Aseton

1. Dünya Savaşına kadar üretilen asetonun tamamı, Piroloignüs (pyroligneous acid) asitten elde edilen kolonyum asetatın kuru destilasyonundan üretilmiştir.



piroligenüs asit; odun sirkesi (wood vinegr.) olarak bilinen, odunun bozunmalı destilasyonu ile elde edilen koyu renkli bir çözeltilidir. Temel bileşenleri, asetik asit ve metanoldür.

Savaş sırasında, dumansız barut üretiminde asetonun kullanılması asetona olan talebi artırmıştır. Weizmann, nişasta içeren tahıllardan butil alkol ve asetonu fermentasyon prosesıyla elde etmeyi başarmıştır. Bu çalışma, Commercial Solvents corp. adlı şirket tarafından organize edilmiş ve mısır yetiştirilebilecek iklim kuşağında iki adet fabrika kurmuştur. Mısır, "Clostridium acetobutylicum" bakterisi kullanılarak fermente edilmiş, fermentasyon sonunda 2:1 oranında butil alkol : aseton elde edilmiştir.

Günümüzde aseton; izopropil alkolün dehidratasyonu ile, kümenden yükseltgenme reaksiyonu yoluyla fenol elde edilmesinde, yarıdaş ürün olarak elde edilmektedir.

5.5. Sirke ve Asetik asit

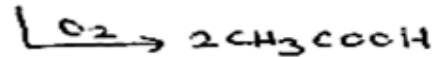
Asetik asit, eskiden alkolün aerobik bakteriyel yükseltgenmesi (Acetobacter tür-leri) sonucunda seyreltik (%8) olarak elde edilmekteydi.

Sirke; etanolün fermentasyonu ile elde edilen ve %4-8 oranında asetik asit içeren bir çözeltilidir. Doğal

Sirke içinde, küçük miktarlarda tartarik ve sitrik asit ile diğer asitler de bulunur. Vinegar (sirke) terimi Fransızcadır ve "vin aigre" gelir, "sour wine" demektir. Sirkenin pH'ı 2 ve 3,5 arasında değişir (ticari olanın 2,4).



şarap, elma suyu
bira veya fermente
meyve suları içinde
bulunan alkol



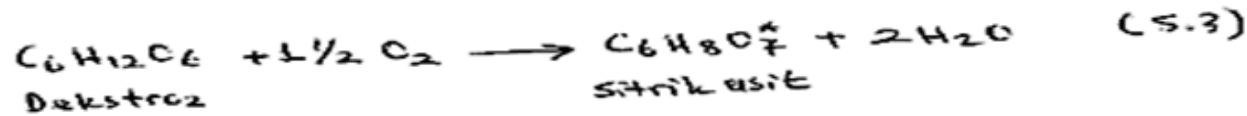
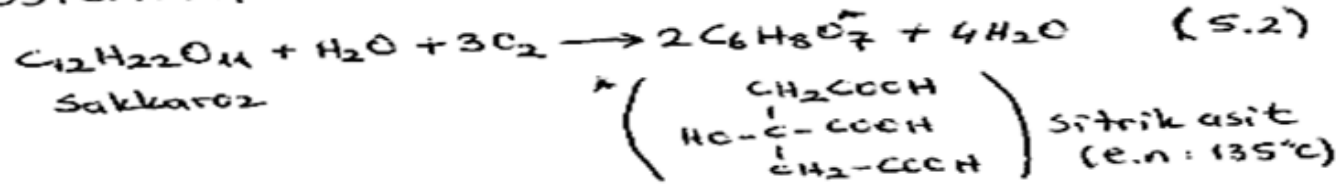
Meyve suları sirkeye dönüştürüldüğünde, ham maddelere göre değişen çeşitli esterler oluşur ve böylece karakteristik bir koku oluşur.

sentetik asetik asit, etilenden veya metanolan karbon monoksit ile etkileştirilmesiyle elde edilir.

5.6. Sitrik asit

Sitrik asit, çok kullanılan asitlerden biridir. Karbondioksitli içeceklerin, reçellerin, marmelatların ve diğer yiyecek maddeleri içinde asitlendirici olarak katılır. Diğer çok kullanıldığı bir alan tıptır, burada sitratları içeren tuzların sentezinde yer alır. Endüstride kullanımı azdır, vinil reçinesi olan asetil tributilsitrat ve metal iyonları bağlayıcı madde tamponlarında yer alır (ion-sequestering agent buffer).

Turunçgillerden elde edilen az bir miktar ($\frac{1}{10}$ 'den az) dışında sitrik asit, ham şeker veya mısır şekerinden "Aspergillus niger" adlı özel bir bakteri tarafından fermentasyonla elde edilir. Currie tarafından gerçekleştirilen bu araştırmadaki toplam reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.

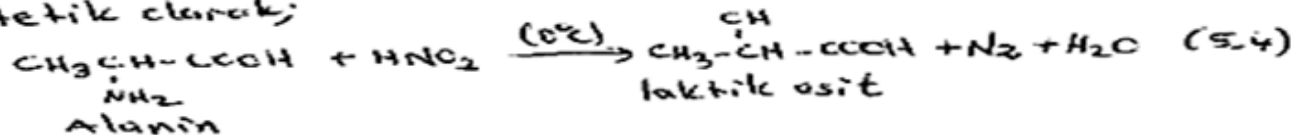


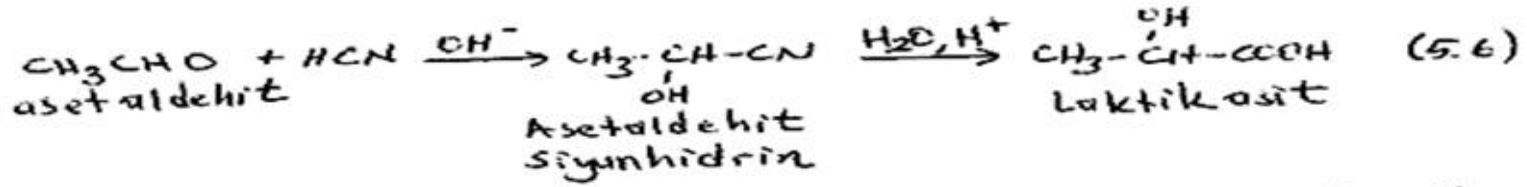
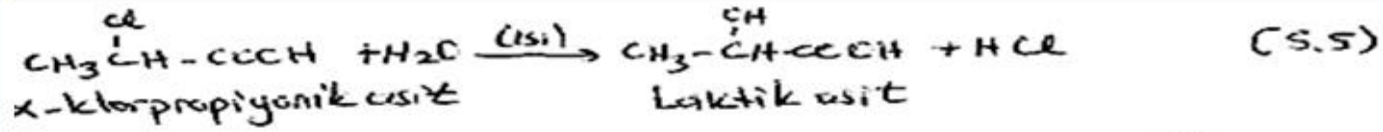
5.7. Laktik asit

Laktik asit (2-hidroksipropiyonik asit) en eski organik asitlerden biridir. İlk kez 1870'de "Scheele" tarafından ekşimiş süt suyundan (sour milk) galatılmıştır.

Üretim

1. Süt şekerinin (Laktoz), "Streptococcus Lactis" adlı bakteri tarafından fermentasyonu ile,
2. Tricuri olarak; melas, mısır veya sütten elde edilen heksoz şekerlerin kontrollü fermentasyonu ile,
3. Sentetik olarak;



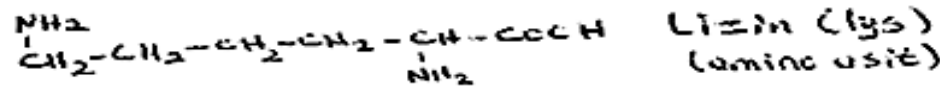


Laktik asit, pKa'sı 3,18 olan güçlü bir organik asittir. Tekstil endüstrisinde, dericilikte ve kimy sentetik reçineler için yumuşatıcı (plastifier) olarak kullanılır. Yenersek saflıktaki Laktik asit, pek çok yiyecek ve içeceğe asitlendirici (ekşi tat verici) olarak katılır. USP (ultra saf) şekli, standart ilaç hammaddesi olarak kullanılmaktadır.

5.8. Geşitli fermentasyon Bileşikleri

I. Monosodyum glutamat : Bir aminesit olan glutamik asit, sentetik kimyasal yöntemlerle elde edilebilir. Ancak, rasemik karışım elde edilir. Gıda katkısi olarak sadece doğal olarak oluşan L-glutamik asidin monosodyum tuzu kullanılır. Bu, pahalı bir ayırma (rezolüsyon) başmağı ıherir. L-Glutamik asit; "micrococcus glutamicus" veya "Brevibacterium divaricatum" ile doğrudan karbonhidratların fermentasyonu yoluyla elde edilebilir.

II. L-Lysine (L-lizin) : Karbonhidratlardan, çeşitli mikroorganizmaların fermentasyonu ile elde edilebilir. Genel olarak, "micrococcus glutamicus", "Brevibacterium flavum", "corynebacterium acetoglutamicum" ve "microbacterium ammoniophilum" gibi bakteriler kullanılır.



III. Dihidroksi aseton : $\text{HOCH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{CH}_3$, gliserinin sorbos bakterisi tarafından fermente edilmesiyle elde edilir. Bronzlaştırıcı kremlerde katkı olarak kullanılır. Bütadren-stiren polimerizasyon sürecinde katalizör ve değerli bir kimyasal ara üründür. Hidroksigruplarının yağ asidi esterleri, mükemmel bir emülsifiyandır.

IV. İlaç ürünleri : Farmasitik endüstrisi uzun süreden beri, önemli ilaçların üretiminde fermentasyon (biyosentez) proseslerini kullanmaktadır. (Antibiyotikler, biyolojik maddeler, vitaminler ve hormonların üretilmesinde). Karmaşık kimyasal reaksiyonlarda, yürütücü ve yardımcı madde olarak mikroorganizmaların kullanılması çok önemlidir.

V. Enzimler :

Enzimler, bitkilerde ve hayvanlardaki canlı hücrelerde özel biyokimyasal reaksiyonları yürüten organik katalizördür.

*Enzimler aktifliklerine göre sınıflandırılabilir:

Katalözör Görevi	Adı
Yükseltgenme – İndirgenme	Oksidoredüktaz
Grup transferi	Transferaz
Hidroliz	Hidrolaz
Grup uzaklaştırma	Liyaz
İzomerleştirme	İzomeraz
Moleküllerin birleşmesi	Liyaz

3000 den fazla enzim, ekstrakte edilmiş ve saflaştırılmıştır. Enzimler genellikle kuru ve serin ortamda saklanır, bu durumda aylarca hatta senelerce bozunmadan kalabilir. Çözelti ortamında ise saat veya dakika ölçeğinde etkinliğini kaybeder. Katalitik etkinliğini korumak için çoğunlukla katı bir destek üzerine tutturularak (immobilize, immobilizasyon) kullanılır. Bu yöntem, enzimi pH'ye ve sıcaklığa karşı daha dayanıklı hale getirir.

*Endüstriyel Amaçlı Kullanılan/Satılan Enzimler

Enzimler	Endüstriyel Kullanımı
Proteazlar	Peynir yapımı, sindirim yardımcısı, et, yumurta, bira, donma önleyici tahıl şurupları ve deri-kösele üretimi.
Karbonhidrazlar	Nişasta hidrolizleri, sakkaroz inversiyonu, meyve suyu ve sirkenin berraklaştırılması.
Nükleazlar	Tat ve lezzet kontrolü.
Hidrolitik Enzimler	Gıdalardaki istenmeyen ve zehirli maddelerin bozundurulması uzaklaştırılması.
Oksidazlar	Gıdalarda yükseltgenme önleyici, renk kontrolü, klinik tanı

BÖLÜM SONU