

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

Prof.Dr.R.Ertan ANLI

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

ALKOLÜN TARİHÇESİ

Alkol fermantasyonunun yer ve zaman bakımından başlangıç ve gelişmesi konusunda değişik araştırmacıların büyük ölçüde aynı görüşte olmalarına karşın; ispirto (alkol) üretiminde damıtmaya ilişkin görüşler farklılık göstermektedir. Bu yöndeki genel kanı, damıtmanın M.S.'ki yıllarda gerçekleştirildiği şeklinde ise de, damıtmanın tarihçesinin M.Ö. 800-700 yıllarına kadar indiği kesindir. Buna göre tanrılar firavunlara, firavunlar da eski Mısırlılara damıtmayı öğretmişlerdir. Fakat ham ispirtonun nerede, ne zaman ve kimler tarafından üretildiğinin kesin olarak bilinmediği bir gerçektir. Bu konudaki görüşler arasında farklılıklar olup, kesin bir yer ve zaman saptanamamaktadır. Kimi araştırmacılar damıtmayı ilk olarak Mısırlı alkimistlerin (alkol kimyacıları) bulunduğunu belirtirlerken, kimileri buluşun eski Yunanlı alkimistlerce, hatta İtalyan filozoflarca yapıldığını öne sürmektedirler. Bazı kaynaklara göre; eski Mısır'da daha M.Ö. damıtma bilinmekte olup, eski Yunan alkimistleri M.S. 1. yy'da şarapta yanıcı bir maddenin varlığından haberdardır. Ancak, damıtma aygıtlarına ait resimler M.S. 3. ve 4. yy'lardan kalmadığı. Doğal bilim filozoflarından Aristoteles, Hipokrates, Plinius ve Gallenus şarapta yanıcı maddenin olduğunu, bu yanıcı suyun M.S. 8. yy'da üretildiğini belirtmişlerdir.

Günümüzde damıtmanın M.S. 11. ve 12. yy'da bilindiği ve uygulandığı yazılı belgelerle kesinlikle kanıtlanmıştır. Buna göre Avrupa'da damıtmanın başlangıcı 1050-1150 yılları arası kabul edilmektedir. Bu işlemi Avrupalılar, İspanyollar ve Haçlılar aracılığıyla Araplardan öğrenmişlerdir.

Alkolün damıtılmasını konu edinen ilk eser Magister Salernus tarafından 1167 yılında yazılmıştır, ilk bilimsel eser ise Arnold de Villeneuve tarafından yazılarak, 1478'de Venedik'te yayınlanmıştır. Damıtma yönteminin 13. ve 15. yüzyıllarda Avrupa'da gelişmiş olduğu ve alkol üretiminin ticari bir

önem kazandığı, alkolün kötüye kullanılması sonucu 1496 yılında Nürnberg (Almanya) şehri yöneticilerinin pazar ve bayram günleri damıtık içki satışını yasakladıkları bilinmektedir. Böylece yazılmış kitaplar ve uygulamaya konmuş olan yasalarda belirtilen tarihler de, Avrupa’da damıtmanın bilindiğini ve fermente olmuş sıvılardan alkolün damıtılarak saflaştırıldığını ortaya koymaktadır.

Asya anakarasında da alkol üretimi ve damıtmanın 13. yy’da bilindiği belgelerle kanıtlanmıştır. Gerçekten de ünlü gezgin Marco-Polo ve Fransız misyoner Rubruk, Tatarların kısırak sütünden fermantasyonla üretilen kızımsı damıtarak “kara kımız” denen ve daha kuvvetli sarhoş edici etkiye sahip bir içki ürettiklerini belirtmişlerdir. 16. yy’da ünlü Çin bilgini Lichitschin de bunu doğrulamış ve yayınlanan ansiklopedisinde Çinlilerin “alaki” adlı damıtık Çin içkisinin damıtılmasını 13. yy’da Moğollardan öğrendiklerini yazmıştır. Bu yazılanlar 18. yy’ın ikinci yarısında Rus arkeoloğu Pallas tarafından da doğrulanmıştır. Pallas hem Moğolistan’da, hem de Baykal gölü ile Altay dağları arasında yaşayan göçebe kavimlerde kullanılan iki tür damıtma aygıtı bulunduğunu ve bunların ayrı özelliklerde olduğunu belirtmiştir. Ancak bu aygıtlar çok ilkel olduğundan, bunlarla yüksek dereceli bir damıtık elde etmek için damıtma işleminin birçok kez yinelenmesi gerektiği de vurgulanmıştır.

Amerika’da da damıtmanın yerlilerce bilindiği ve bu anakaranın bulunmasından önce yerlilerin alkollü içkiler ürettikleri belgelenmiştir. Kristof Kolomb’un oğlu 1517 yılında babasının Amerika’da yerli bir içkiden söz ettiğini belirtmiştir. Aztek yerlilerinin ve diğer kabilelerin güneybatı Amerika’da tarihin ilk evrelerinden beri damıtmayı bildikleri ve değişik hammaddelerden (meyve ve akça ağaç öz suyu, tahıl vb.) içki ürettikleri de kanıtlanmıştır. Reform yıllarında damıtma sanatının yalnız alkol üretiminde değil, bazı bitkilerden şifalı damıtklar üretiminde kullanılması, bu evrelerde damıtma işinin iyice bilindiğinin kesin kanıtıdır.

Damıtma aygıtları önceleri gerçekten çok basit olup, bunlarla alkol derecesini istenildiği ölçüde yükseltebilmek için bir kez damıtma yetersiz kalmıştır. Bugün de bazı damıtık içkilerin üretiminde kullanılan imbikler, bu ilk damıtma aygıtlarının geliştirilmiş şeklidir. 1800 yıllarına dek bu tür aygıtlar kullanılmıştır. Bu yıllardan önce tek katlı imbiklere alkol derecesini yükseltmek için yapılan bazı ekler de amacı karşılamadığından yapılan çalışmalar sonunda 1817’de Pistorius, iki katı damıtma aygıtını geliştirmiştir. Yine de bu aygıtlarla çalışma kesikli ve zaman alıcı olduğundan, sürekli çalışan sistemler araştırılmış ve hemen aynı yıllarda ilk olarak Fransa’da 1813’te sürekli damıtma aygıtı yapılmış ve 1830’dan sonra da İngiltere’de kullanılmaya başlanmıştır. Son olarak 1880’de Barbet’in sürekli rektifikasyon aygıtını geliştirmesi ve 1901 yılında Young’ın azeotropinin esasını belirlemesi saf alkol üretimini kolaylaştırmıştır. Bütün bu buluşlardan sonra damıtma aygıtlarında gerçekleştirilen yeniliklerle, alkol üretimi günümüzdeki durumuna ulaşmıştır.

Bu kısa bilgilerden sonra hammaddelere göre ispirotoculuğun geçmişini de irdelemek yerinde olacaktır. Şaraptan alkol üretiminden sonra ispirotoculukta öncelikle kullanılan diğer hammadde tahıldır. Gerçek anlamda tahıl ispirotosu üretiminin başlangıcı 16. yy’ın başları (1507)’dir. Bu yüzyıla ilişkin kayıtlarda kimi Avrupa ülkelerinde üretilen damıtık içkilerden vergi alındığı, 18. yy’da ise bu verginin ispiroto üretiminde kullanılan birim tahıl miktarı esas alınarak hesaplandığı belirlenmiştir. Ayrıca o evrelerde bu hammaddelerden üretilen içkilerin satış ve saflığına ilişkin çok sayıda yasal belirlemeler olduğu da bilinmektedir.

Patates ispirotoculuğunun başlangıcı ise tahıla oranla oldukça yenidir. Bunun bedeni, yeni dünya bitkisi olan patatesin ancak 16. yy’da Amerika’dan Avrupa’ya getirilmiş ve tarımına başlanmış olmasıdır. Bu nedenle, bu yeni tarım ürününün ispiroto hammaddesi olarak kullanılması oldukça gelişmiştir. Patatesten etil alkol üretimi ilk olarak 1669 yılında gerçekleşmiştir. Tam anlamıyla üretime ise 1747 tarihinde geçilmiştir. Tahıl ispirotoculuğu çoğunlukla kentlerde kurulup gelişirken, patates ispirotoculuğu çiftlik işletmeleri şeklinde kalmıştır. Daha sonra, özellikle Prusya ve Almanya’da bu tür işletmeler çiftlikler yerine kooperatiflere bağlı kuruluşlar durumuna gelmiştir.

Günümüzde de önemli bir ispiroto hammaddesi olan şeker fabrikasyonu artığı melasın ispiroto üretimi için Avrupa’da ilk olarak kullanılması, 19. yy’ın başlarına rastlar. 1803 yılında Achard tarafından kurulan fabrika 1804’te işletmeye açılmıştır. Bu tarihten sonra gerek şeker pancarı ve kamışının, gerekse bunlardan elde edilen melasın ispirotoya işlenmesi hızla gelişerek, bugünkü durumuna ulaşmıştır.

Alkol fermantasyonundan tarihin çok eski evrelerinde yararlanılmış olmasına ve damıtmanın en geç M.S. 11. yy'da bilinmesine ve uygulanmasına karşın, fermantasyonun biyokimyası 19. yy'a kadar aydınlanamamıştır. Ancak bu yüzyılda mikrobiyoloji ilminin doğup gelişmesiyle, alkolün fermantasyonla oluşumu ve kimyası açıklık kazanmaya başlamış, giderek ticari özellik kazanması ve kullanım alanlarının genişlemesi önemini daha da artırmıştır. Gelişen teknolojinin de yardımıyla özellikle son yüzyılda alkol üretimi endüstriyel görünüm kazanmıştır. Artan üretim için hammaddenin gereksinimi de giderek artarak, ülkelerin ekonomik ve doğal koşullarına göre yeni bazı hammaddeler, bu endüstride kullanılır olmuştur. Alkolün önemini artırması, başka üretim yöntemlerinin araştırılmasına neden olmuş ve bunun sonunda sentetik yolla üretim çabaları ortaya çıkmıştır. Bu çalışmalar daha 19. yy'ın başlarında var olmakla birlikte günümüzde alkol üretimi, büyük ölçüde fermantasyon yoluyla olmaktadır.

ALKOLÜN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

Alkol nedir ?

Halk arasında ve konuşma dilinde “ispirto” olarak tanımlanan madde, değişik oranlarda az veya çok su içeren “etil alkol=ethyl alcohol”dür. Örnek olarak yakacak ispirtosu, saf ispirto, tuvalet ispirtosu vb. verilebilir. Ancak laboratuvar gibi bilimsel çalışma yerlerinde daha çok alkol veya etil alkol sözcükleri kullanılır. Farklı tanımlamalar olsa da, ispirto veya alkol, çoğunlukla şekerli sıvılardan fermantasyonla oluşan etil alkolün, damıtma ile yüksek konsantrasyona çıkarılmış yani, oldukça saflaştırılmış şeklidir.

Ethyl kelimesindeki “yl” takısı, Yunanca “hyle” kelimesinden gelmekte olup, materyal anlamındadır. Etil alkol renksiz, alkole özgü kokuda ve yakıcı tatta bir sıvıdır. Suyla karıştırıldığında enerji açığa çıkar ve hacim azalması (kontraksiyon) oluşur. Beyazımsı-mavi bir renkle yanar. Kaynama sıcaklığı 78.39 °C, donma sıcaklığı -114 °C ve 20 °C'deki yoğunluğu 0.78924 g/ml'dir. Alkol buharı tek başına yanıcı değildir. Yanması için hava ile karışım ve alev gerekir. Hava içindeki alkol buharının infilak etmesi için hava içinde en az hacmen % 3.2 olması gerekir.

Alev alma sıcaklığı; hacmen % 100'lük alkolde + 9 °C, % 96.8 °C'lik alkolde + 15 °C, % 87'lik alkolde + 19 °C ve % 77'lik alkolde + 21 °C'dir. Alkol-su karışımlarının donma sıcaklığı, saf alkolün donma sıcaklığı olan -114 °C ile suyun donma sıcaklığı olan 0 °C arasındadır. Alkol derecesine göre suyun donma sıcaklığı **Çizelge 1**'de verilmiştir.

Çizelge 1. Alkol derecesi ile donma noktası arasındaki sıcaklık ilişkisi

Alkol derecesi (% hacmen)	Donma sıcaklığı (°C)
0 (% 100 su)	0.0
10	-3.0
15	-5.1
20	-7.6
25	-11.3
30	-15.3
32	-16.8
38	-22.3
40	-24.0
50	-31.4
100	-114.0

Diğer yandan, alkollü içki içerisinde bulunan ve kuru madde olarak nitelenen şeker vb. maddeler de alkolün donma derecesini düşürür. Bu durum, belli düzeyde şeker içeren alkollü içeceklerde önemlidir. Örneğin, alkol derecesi hacmen % 32 olan bir alkol-su karışımının donma sıcaklığı -16.8°C 'dir. Ancak, hacmen % 32 alkol içeren bir likörün donma sıcaklığı, içerdiği şeker düzeyine de bağlı olarak, bu sıcaklığın altındadır.

Dikkat: Alkollü içki içerisinde bulunan ve kuru madde olarak nitelenen şeker vb. maddeler alkollü içeceklerde alkolün donma derecesini düşürdükleri için önemlidirler.

Susuz alkol ve sentetik alkol

Fermantasyon ve bunu izleyen distilasyon yoluyla ulaşılabilecek en yüksek alkol derecesi hacmen % 97.2'dir. Ancak, özellikle laboratuvar çalışmalarında ve tıbbi amaçla susuz alkol istendiği durumlarda, alkolün içindeki su bağlanarak % 99.8 düzeyinde alkol üretilebilir.

Sentetik alkol ile ilgili çalışmalar ise ilk kez 1903 yılında başlamıştır. Önceleri karpitten, 1930'lardan itibaren etilen ve sülfirik asidin iki aşamalı senteziyle, 1950'li yıllardan sonra ise metan gazından üretimler yapılmış, ancak endüstriyel boyuta geçmemiştir. 1960'lı yıllardan sonra ise farklı kimyasal yöntemlerle, daha geniş çapta üretime geçilmiştir.

Günümüzde, dünyada üretilen etil alkolün büyük bir kısmı aslında petrol türevidir. Önemli bir petrokimyasal ürün olan etilenin hidrolizi ile kolayca üretilebilir. Üretimi esnasında ortaya çıkan ara ürün olan dietil sülfat kanserojen özelliktedir. Dünyada yıllık yaklaşık 2 milyar ton üretimi vardır. Daha çok endüstriyel solvent olarak kullanılmaktadır. Biyoetanol ve sentetik etanol kimyasal olarak birbirlerinden farklı değildirler ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Tek farkları karbon atomunun farklı izotoplar şeklinde bulunmasıdır. Sentetik etanol fosil kaynaklı hammaddeden gelirken, biyoetanol eşdeğer bir biyolojik hammaddeden üretilmektedir.

Alkol derecesi ve ifade edilmesi

Alkol derecesi, saf alkolde, alkol-su karışımında ya da alkollü bir içkide bulunan "etil alkol" miktarını ifade eder. Çoğunlukla hacmen veya ağırlıkça % olarak ifade edilir. Örneğin; % 45 alkol içeren bir içki, 100 ml'de 45 ml etil alkol içerir. Bu nedenle, Avrupa dillerinde % (v/v), yani % hacim/hacim (volüm/volüm) ya da kısaca % (v/v) olarak ifade bulur. Ancak, bazen % ağırlıkça, ya da % (gram/gram) yani % (g/g) olarak da ifade edilebilir.

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 biyoetanolün 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, description, 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>.

