

Patatesin Ülkemizde İspirto Hammaddesi Olarak Kullanılabilme Olanakları Üzerine Bir Araştırma

Araş. Gr. Yüksel DENLİ — Prof. Dr. Işıl FİDAN

ÖZET

Bu araştırmada, patatesin ülkemizde ispirto hammaddesi olarak kullanılabilme durumunu belirlemek amacıyla «Escort» ve «Planta» patates çeşitleri ve «S. cerevisiae Rasse XII» ile «S. cerevisiae Narince-3» mayaları kullanılarak ispirto üretimi gerçekleştirilmiştir. Denemeler sırasında nişastanın sıvılaştırılması ve şekerlendirilmesi aşamasında termostabil enzim preparatları kullanılmıştır.

Elde olunan ham ispirto örnekleri fraksiyone damıtma yapılarak baş, orta ve son ürün şeklinde ayrılmış, gaz kromatografisi ile yapılan tayinler sonucunda % 100 alkol üzerinden 5,20-60,55 mg/100 ml metanol saptanmış, yüksek alkollerden n-propanol 140,09-247,13 mg/100 ml, i-butanol 36,33-120,08 mg/100 ml, n-butanol 3,56-9,71 mg/100 ml, i-amilalkol ise 58,62-293,50 mg/100 ml arasında bulunmuştur.

En yüksek alkol verimi, nişasta içeriği diğerine oranla daha yüksek olan «Escort» patates çeşidi ile «Narince-3» mayasının bir arada kullanıldığı fermentasyon sonucunda % 66,9 düzeyinde (teorik verimin % 96,3'ü) gerçekleşmiştir.

SUMMARY

An investigation on the possibilities of using potatoes as a raw material for ethanol production

This study was carried out with using two different potatoes varieties (Escort and Planta) and two yeast strains (S. cerevisiae Rasse XII, S. cerevisiae Narince-3) in order to determine the possibilities of using potatoes as a raw material for ethanol production in Turkey. During this study, in the liquefaction phase Termamyl 60 L and in the saccharification phase AMG 200 L were used as enzymes.

After fermentation, samples were distilled and separated to three parts as head, medium and tail samples by fractioned distillator. The composition of samples were analysed by gas chromatography.

According to the results, methanol levels of samples were found between 5,20-60,55 mg/100 ml, the levels of n-Propanol, i-Butanol, n-Butanol, i-Amyl alcohol were found between 140,09-247,13, 36,33-120,08, 3,56-9,71, 58,62-293,50 mg/100 ml respectively.

Maximum ethanol yield were obtained as 66,90 % (v/v) (96,30 % of theoretical yield) by using S. cerevisiae Narince-3 and Escort potatoes variety which contains high starch level.

GİRİŞ

Patates yaklaşık % 10-25 oranında nişasta içermektedir. Ülkemizde daha çok insan gıdası olarak tüketilen bu ürünün üretimi giderek artış göstermektedir. Ancak bu üretim artışının meydana getirdiği ihtiyaç fazlası patatese pazar bulunamaması üreticileri zor duruma düşürmekte ve ülkemiz ekonomisine önemli ölçüde zarar vermektedir.

Son yıllarda etil alkolün yakıt alkolü olarak kullanılabilmesi yanında, değişik hammaddelerden fermentasyon yolu ile elde edilebilmesi, üretim fazlası olduğu yıllarda patatesin ispirto hammaddesi olarak kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır.

Nişastalı hammaddelerden korvansiyonel yöntemlerle etil alkol üretiminde, nişastanın fermente olabilir şekerlere dönüştürülmesinde yüksek sıcaklık ve basınç kullanılmakta, bu da üretim maliyetini artırmaktadır. Düşük sıcaklık uygulamaları sonrasında ticari enzim preparatları kullanılarak gerçekleştirilen sıvılaştırma ve şekerlendirme işlemi alışlagelmiş yöntemlere oranla çok daha ekonomik olmaktadır. Bunun yanında bilinen klasik yöntemlerle hidrolizasyonda kullanılan mantar maltı yada arpa maltı ile nişastanın % 20 kadar kısmı parçalanmazken bu yöntemle % 100'e yakın bir hidrolizasyon gerçekleştirilebilmektedir.

* Bu çalışma Prof. Dr. Işıl FİDAN Danışmanlığında A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksel DENLİ tarafından yapılan Yüksek Lisans Tezi'nin kısaltılmış makalesidir.

Bu araştırmada elde edilen ham ispiertonun bileşiminin saptanması ve içki ispiertosu olarak kullanılabilirlik durumunun belirlenmesi üzerinde çalışılmıştır.

KAYNAK ARAŞTIRMASI

Niştastalı hammaddelerin etil alkole işlenmesi sırasında ticari enzim preparatlarının kullanılması ile ilgili bir çok çalışma vardır.

KREIPE (1977), işletmelerde ticari enzim kullanılmasına 1967 yılında başladığını bildirmiştir.

ROSEN (1978), niştastalı hammaddelerden sürekli yöntemle etil alkol üretimi üzerinde yürüttüğü bir çalışmada niştastanın hidrolizasyonu aşamasında ticari enzim preparatları kullanmıştır. LYONS (1983), gelişmiş ülkelerde etil alkol üretimini incelediği bir çalışmada, hububat ve patates gibi niştasta içeren hammaddelerdeki mevcut niştastanın bakteriyel alfa amilaz ve amiloglukozidaz kullanılarak hidroliz edildiğini bildirmektedir.

MURTAGH (1986), A.B.D.'de büyük ölçüde etil alkol üreten işletmelerde niştastanın parçalanması amacıyla ticari enzimlerin kullanımını bildirmiştir.

DONDERO ve ark. (1978), alfa amilaz kullanılarak patates hidrolizati hazırlanması sırasında *Bacillus subtilis*'ten elde edilen bir alfa amilaz (Tenase) kullanmışlar ve % 0,3 konsantrasyonundaki enzim miktarının optimum olduğunu saptamışlardır.

Niştasta içeren hammaddelerin ön işlenmesi yüksek hızlı homojenizerlerin uygulamaya konulması ile önemli ölçüde geliştirilebilmektedir. DELWEG ve LUCA (1988), uygun hale getirilmiş şekerlendirme işleminin daha yüksek mayşe konsantrasyonuna ve düşük sıcaklıkların kullanılmasına olanak sağladığını, bunun sonucu olarak ta enerji gereksiniminin büyük oranda azaltılabildiğini bildirmişler, denemeler sırasında niştastanın sıvılaştırılması aşamasında Termamyl 60 L (0,28 ml/kg niştasta) ve şekerlendirme için de SAN 200 L (1,2 ml/kg niştasta) enzimlerini kullanmışlardır.

Hammaddeleri farklı olan çeşitli damıtık alkollü içkiler ve ispirotoları üzerine yapılan araştırmalar oldukça fazladır.

HORAK ve ark. (1968) patates ham ispiertosunda 150-300 mg/100 ml, hububat ispiertosunda 5-40 mg/100 ml metanole rastlamışlardır.

PFENNİNGER (1963), 8 farklı patates ispiertosu örneğinin içerdiği fuzel yağlarının bileşimini incelemiş patates ispiertosu fuzel yağı içerisindeki toplam amilalkol miktarının % 53,0-94,4, izobutanol miktarının % 2,5-22,6 ve propanol-1 miktarında % 2,4-27,6 arasında değiştiğini saptamıştır.

SUOMALAINEN ve ark. (1968), hububat ispirotolarında 2 g/l miktarında fuzel yağı bulunduğunu ve normal olarak damıtık alkollü içkilerde fuzel yağı miktarının % 0,3'ün altında olduğunu bildirmiştir.

REINHARD (1974), patates ispirotolarında 131 mg/100 ml propanol-1, 2-mg/100 ml S.A. butanol-2 saptamış, butanol-1 miktarının ise 1 mg/100 ml S.A.'den daha az olduğunu bildirmiştir.

YAVAŞ ve RAPP (1985), rakı ve benzeri damıtık alkollü içkilerde metanol ve fuzel yağı bileşimini gaz kromatografisi yardımıyla araştırmışlardır.

TÜRKER (1966), değişik rakı örneklerinde % 100 alkol üzerinden, 470-2917,2 mg/l metanol, 202,4-12195 mg/l izoamil alkol, 85,6-6846,4 mg/l aktif amil alkol 421,4-6846,4 mg/l izobutanol ve 230-3293 mg/l propanol-1 saptamıştır.

ULUÖZ ve AKTAN (1974), analize aldıkları rakı örneklerinde 0,067-0,257 ml/100 ml S.A. metanole rastlamışlar, aynı örneklerde en düşük 286 mg/l en yüksek ise 1385 mg/l düzeyinde fuzel yağı belirlemişlerdir.

ÖZÇELİK (1982), melastan elde ettiği ham ispiro örneklerinde 107,33-1320,67 mg/l arasında fuzel yağı bulmuştur.

ŞAHİN ve ÖZÇELİK (1982), 11 içki ve 9 suma ve ispiro örneğini incelemişler, rakı üretiminde kullanılan içki ispirotolarının 415,5-701,7 mg/l arasında yüksek alkol içerdiklerini yalnızca bir örnekte 1451 mg/l düzeyinde yüksek alkole rastlandığını belirtmişlerdir.

MATERYAL VE METOD

MATERYAL

Araştırmada «Escort ve «Planta» patates çeşitleri kullanılmış çeşit seçiminde nişasta içeriğinin yüksek olmasına özen gösterilmiştir. Nişastanın sıvılaştırılması aşamasında, *Bacillus licheniformis*'ten elde edilen ve termostabil özelliğe sahip bir alfa amilaz olan **Termamyl 60 L (EC 3.2.1.1.)**; şekerlendirme aşamasında ise bir *Aspergillus niger* suşundan daldırma fermentasyon yöntemiyle elde edilen ve bir glukoamilaz olan **AMG 200 L (EC 3.2.1.3.)** sıvı enzim preparatları kullanılmıştır.

Fermentasyon aşamasında bir şarap mayası olan *S. cerevisiae* **Narince 3** ile bir ıspıto mayası olan *S. cerevisiae* **Rasse XII** mayaları kullanılmış, fermentasyon 20 litrelik fermentasyon başlıklı damacanalarda gerçekleştirilmiştir.

Olgun mayşenin damıtılmasında plato sayısı artırılmış bir damıtma düzeneği kullanılmış, diğer damıtma ve ayırma işlemleri ise fraksiyone başlıklı basit damıtma düzeneklerinde gerçekleştirilmiştir.

Ham ıspırtonun bileşiminin saptanmasında Varian 3700 Model gaz kromatografi aygıtı ve yazıcısı kullanılmıştır.

METOD

MAYŞENİN HAZIRLANMASI

Patatesler musluk suyu ile iyice yıkandıktan sonra, Braun Typ: MV 32 (40 - 60 He/400W) blender aygıtı kullanılarak parçalanmış ve damıtık su ile 1/1 oranında seyreltilip içerisine enzim stabilizatörü olarak yaklaşık 40 - 50 mg/l Ca^{++} ($CaCl_2$ halinde) katılmış ve ortamın pH'sı 1 N NaOH kullanılarak 6,5'e ayarlanmıştır. Daha sonra mayşeye % 0,2 (ml/g nişasta) konsantrasyonunda Termamyl 60 L katılarak mayşe, sıcaklığı 90°C'ye getirilmiş su banyosunda 1 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda 1 N HCl ile pH 4,5'e getirilmiş ve mayşe içerisine % 0,25 (ml/g nişasta) konsantrasyonunda AMG 200 L katılarak sıcaklığı 60°C'ye getirilmiş su banyosunda 2,5 saat tutulmuştur.

Maya üretimi aşamasında elde edilen mayşe kaba filtre kağıdından süzülerek 110°C'de 10 dakika tutularak steril hale getirilmiştir.

Üretim denemelerinde sıvılaştırılan ve şekerlendirilen patates mayşesine herhangi bir sterilizasyon ve süzme işlemi uygulanmamıştır.

ANALİZ YÖNTEMLERİ

HAMMADDE ANALİZLERİ : Patates örneklerinin kurumadde içerikleri LEES 1971'e, küllü tayini ANONYMOUS 1952'ye göre belirlenmiş, protein tayini Kjeldahl yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Nişasta tayini : Blender'da parçalanmış 5 g papates örneği 100°C'de 1 N HCl ile 2,5 saat hidrolize edilmiştir (PARKINNEN ve KORHOLA 1984). Hidrolizat 1 N NaOH ile nötralize edildikten sonra oluşan indirgen şeker miktarı DNS yöntemi ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir (MILLER 1959).

MAYŞE ANALİZLERİ :

İndirgen Şeker Tayini : DNS yöntemi ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

Alkol Tayini : AKMAN (1962)'a göre damıtma yöntemiyle yapılmıştır.

İSPİRTO ANALİZLERİ : Alkol derecesi 80 - 85°C'ye getirilmiş ıspırto örnekleri tekrar damıtmaya alınmış ve damıtılan ıspırtonun % 10'u baş, % 65'i orta ve % 25'i son ürün olarak ayrılmış ve daha sonraki analizlerde orta ürün kullanılmıştır.

Ester Tayini : HORAK ve ark. (1968)'nin bildirdikleri yöntem kullanılmıştır.

Metanol ve Yüksek Alkollerin Tayini : Gaz kromatografik yöntem yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

Aygıt : Varian 3700 Gaz kromatografi

Kolon : Paslanmaz çelik 5'X'8", % 10 Carbowax 20 M, Chromosorb W(HP), 80/100 mesh,

Sıcaklık Programı : İlk sıcaklık : 35°C'de 6 dakika

Hız : 3°C/dakika

Son Sıcaklık : 80°C'de 3 dakika

Gazların hızları :Taşıyıcı gaz N₂ = 20 cm³/dakikaYanıcı gaz H₂ = 30 cm³/dakikaHava = 200 cm³/dakika

Enjektör sıcaklığı : 150°C

Dedektör sıcaklığı : 150°C

Yazıcı hızı : 0,25 cm/dak.

Enjeksiyon : 5 µl

SONUÇ VE TARTIŞMA**PATATES BİLEŞİMİ :**

Araştırmada kullanılan patates çeşitlerinin analiz sonuçları çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Escort ve Planta patates çeşitlerinin kimyasal bileşimi

Çeşit	Kuru madde			
	%	Nişasta	Protein	Kül
Escort	23,78	18,24	1,86	1,25
Planta	22,72	16,43	2,08	1,15

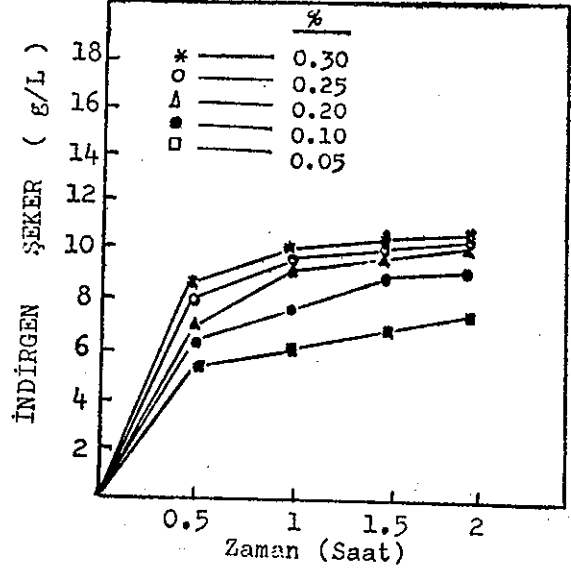
Her iki patates çeşidi de analiz sonuçları yönünden literatür verileri ile uyum içerisindedir. Örneklerin nişasta içerikleri İLİSULU (1986) tarafından beyaz etli patates çeşitleri için saptanan değerlere benzerlik göstermektedir.

Enzim miktarlarına ilişkin sonuçlar

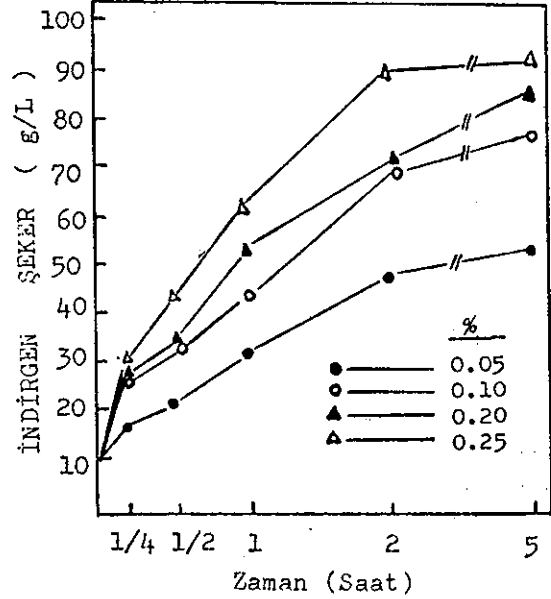
Araştırmada kullanılan Termamyl 60 L ve AMG 200 L enzimlerinin optimum miktarlarının saptanması ile ilgili denemelerin sonuçları Şekil 1 ve Şekil 2'de görülmektedir.

Termamyl 60 L'nin % 0,20, % 0,25 ve % 0,30'luk konsantrasyonlarında 2 saatlik süre sonunda oluşan indirgen şeker miktarlarında birbirlerine yakın değerlere ulaşılmış, buna karşılık % 0,05 ve % 0,1 oranında katılan Termamyl 60 L'nin ise daha düşük miktarlarda indirgen şeker oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 1). Bu sonuçlar dikkate alınarak % 0,2'lik enzim konsantrasyonu asıl denemelerde kullanılmıştır.

Optimum AMG 200 L konsantrasyonunun saptanması için 4 ayrı miktar denenmiş, en yüksek şekerlendirme oranına % 0,25'lik enzim konsantrasyonunda ulaşılmıştır (Şekil 2).



Şekil 1. Farklı Termamyl 60 L konsantrasyonlarının 90°C'de pH 6,5'de patates nişastasının sıvılaşması üzerine etkisi



Şekil 2. Farklı AMG 200 L konsantrasyonlarının, pH 4,5'de 60°C'de patates nişastasının şekerlenmesi üzerine etkisi

İspirto bileşimi ile ilgili değerler

Metanol sağlığı zararlı olması nedeniyle ispirto üretiminde önem kazanmaktadır. Fermentasyon yolu ile elde edilen alkollü ve damıtık alkollü içkilerde az miktarda da olsa metanole rastlanmaktadır. Metil alkol fermentasyon sırasında pektinin hidrolizinden meydana gelir. Damıtık içkilerde en fazla bulunması

gerekli metanol miktarı bir çok ülkede yasa ve tüzüklerle sınırlandırılmıştır.

Eldede edilen orta ürün ispirotolarına ait metanol miktarları Çizelge 2'de gösterilmiştir. Escort ve Planta patates örneklerinde Rasse XII ile 8,56 mg/100 ml ve 8,83 mg/100 ml S.A. gibi çok benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak Narince -3 mayası kullanılarak üretilen orta ürün ispirotolarında Escort çeşidinde 5,20 mg/100 ml S.A. düzeyinde çok düşük bir metanol saptanmasına karşın Planta çeşidinde

60,55 mg/100 ml S.A. metanol bulunmuştur. Bu miktar bile çeşitli araştırmacıların gerek patates gerekse diğer damıtık alkoollü içkilerde saptadıkları metanol miktarlarının arasında ya da altındadır.

Bu araştırma kapsamında elde edilen orta ürün içki ispirotolarında, fuzel yağlarının çok düşük bir kısmını oluşturan n-propanol, izo-butanol, n-butanol ve izo-amilalkol miktarları Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Escort ve Planta patates örnekleri orta ürün ispirotolarında Metanol, fuzel yağı temel unsurları ve ester miktarları.

Patates çeşidi	Maya çeşidi	mg / 100 ml S. A.					
		Metanol	n - propanol	i - butanol	n - butanol	i. Amilalkol	Ester
ESCORT	Rasse XII	8,56	140,09	78,62	3,56	89,43	22,63
	Narince	5,20	247,13	120,08	6,94	293,50	15,49
PLANTA	Rasse XII	8,23	243,37	73,02	9,71	149,22	17,84
	Narince	60,55	163,47	36,33	6,42	58,62	12,28

Çizelgedeki değerler, genel olarak diğer yerli ve yabancı ülke araştırmacıların bulguları ile uyum içerisinde denilebilir.

Eldede edilen orta ürün ispirotolarının ester miktarı etilasetat olarak ifade edilmiştir. Ör-

neklerin ester miktarları incelendiğinde Escort ve Planta çeşidi patateslerle, Rasse XII mayası kullanıldığı zaman Narince -3 mayasına oranla daha fazla ester oluşturduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- AKMAN, A.V., 1962. Şarap Analiz Metodları. A.Ü. Ziraat Fakültesi, Yayın No: 33, A.Ü. Basımevi, Ankara. 111 s.
- ANONYMOUS, 1952. Gıda Maddelerinin ve Umumi Sağlığı İlgilendiren Eşya ve Levazımın Hususi Vasıflarını Gösteren Tüzük. Başbakanlık Devlet Matbaası, Ankara.
- DELWEG, H. and S.I. LUCA, 1988. Ethanol Fermentation: Suggestions for Process Improvements, Process Biochemistry, 100 - 104.
- DONDERO, M.L., M.W. MONTGOMERY, L.A. Mc. GILL and D.K. LAW, 1978. Preparation of Potato Hydrolysate using alfa - amylase, Journal of Food Science, 43, 6. 1698 - 1701.
- HORAK, W.A., A. FREY und G. GUNTHER, 1968. Untersuchung der Brantweine und Sprite, in Handbuch der Lebensmittel chemie, Band VII, Alkoholische, Genussmittel (Ed. J. Schormüller), Springer Verlag, Berlin. Heidelberg. New York, 654 - 719.
- İLİSULU, K., 1986. Niğasta, Şeker Bitkileri ve Islahı, A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları: 960. Ankara, 278 s.
- KREIPE, H., 1977. Zehn Jahre Mikrobielle Enzyme in der Brennerei, Die Brantweinswirtschaft, 117. Jahrg. (18), 330 - 332.
- LEES, A., 1971. Laboratory Handbook of Methods of Food Analysis, 2nd. Edition, Leonard Hill, London, p. 132.

- LYONS, T.P., 1983. Ethanol Production in Developed Countries, *Process Biochemistry*, 18, 2, March/April 1983, 18 - 26.
- MILLER, G.L., 1959. Use of DNS Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry* 31 (3). 427 - 428.
- MURTAGH, J.E., 1986. Ethanol Production - The U.S. Experience *Process Biochemistry*. April 1986, 61 - 65.
- ÖZÇELİK, F., 1982. Melastan Alkol Üretiminde Bazı Etkenlerin Verime ve Ham İspirto Bileşimine Etkileri Üzerinde Araştırmalar, Ankara.
- PARKKINEN, E. and M. KORHOLA, 1984. Starch Fermentation by *Clostridium thermohydrosulfiricum*. 3. European Cong. On Biotechnology, Munich, 223 - 230.
- PFENNINGER, H., 1963. a. Gaschromatographische Untersuchungen von Fuselölen aus verschiedenen Gärprodukten. II. Ergebnisse der gaschromatographischen von Fuselölen aus verschiedenen Gärprodukten; *Zeitschrift für Lebensmittel - Untersuchung und - Forschung* Band 120, München, 100 - 116.
- REINHARD, C., 1974. Über gaschromatographische untersuchungen in alkoholische Erzeugnissen, *Mitteilung VI. Zur Bedeutung Gärungsnebenprodukte. Wein u. Rebe* 57 Jahrg. AWE - Nr. 36. 1004 - 1009.
- ROSEN, K., 1978. Continous Production of Alcohol. *Process Biochemistry*, 13, 5, May 1978, 25 - 26.
- SUOMALAINEN, H., O. KALIPPILA, L. NYKÄNEN und R.J. 1968. Branntweine, in *Handbuch der Lebensmittelchemie, Band VII*. Springer Verlag. Berlin. Heidelberg. New York, 496 - 653.
- ŞAHİN, İ., ve F. ÖZÇELİK, 1982. Damıtık Alkollü İçkilerimizin Bileşimi, Özellikle Metanol Miktarı Üzerinde Bir Araştırma, *Gıda Dergisi*, 7, 3, 121 - 129.
- TÜRKER, İ., 1966. Memleketimiz Damıtık Alkollü İçkilerinde ve Bilhassa Rakıda Yüksek Alkoller ve Esterler Üzerine Gaz Kromatografisi ile Araştırma. A.Ü.Z.F. Yayınları 275, Ankara, 42 s.
- ULUÖZ, M., ve N. AKTAN, 1974. Türk Damıtık Alkollü İçkilerinde Metanol ve Fuzel Yağlarının Gaz Kromatografisi ile Tayini ve Yabancı Damıtık İçkilerle Mukayesesi, TÜBİTAK Yayınları No: 224, T.O.A.G. Seri No: 31, Ankara, 41 s.
- YAVAS, İ. und A. RAPP, 1985. Zur Quantitativen Bestimmung von Anethol und flüchtigen Aromakomponenten in verschiedenen Raki Proben, *Deutsche Lebensmittel - Rundschau* 81. Jahrg. Heft 10. 317 - 321.