

T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

OHMİK ISITMA DESTEKLİ VAKUM DİSTİLASYON YÖNTEMİ
KULLANILARAK ALKOLSÜZ BİRA ÜRETİMİ

DOKTORA

Arda AKDOĞAN

TEMMUZ-2024
GÜMÜŞHANE



T.C.

**GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**OHMİK ISITMA DESTEKLİ VAKUM DİSTİLASYON YÖNTEMİ
KULLANILARAK ALKOLSÜZ BİRA ÜRETİMİ**

**NON-ALCOHOLIC BEER PRODUCTION USING OHMIC HEATING
ASSISTED VACUUM DISTILLATION METHOD**

DOKTORA

Arda AKDOĞAN

TEMMUZ-2024

GÜMÜŞHANE



T.C.

**GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**OHMİK ISITMA DESTEKLİ VAKUM DİSTİLASYON YÖNTEMİ
KULLANILARAK ALKOLSÜZ BİRA ÜRETİMİ**

**NON-ALCOHOLIC BEER PRODUCTION USING OHMIC HEATING
ASSISTED VACUUM DISTILLATION METHOD**

DOKTORA

Arda AKDOĞAN

Danışman: Prof. Dr. Cemalettin BALTACI

TEMMUZ-2024

GÜMÜŞHANE

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Doktora Tezi olarak hazırlamış olduğum “**Ohmik Isıtma Destekli Vakum Distilasyon Yöntemi Kullanılarak Alkolsüz Bira Üretimi**” isimli bu tezimin, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, alıntı yaptığım tüm çalışmaları kaynakçada belirttiğimi ve Gümüşhane Üniversitesi’nin lisanslı kullanıcısı olduğu intihal yazılım programı ile Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlediği kısıtlara uygun olarak raporladığımı taahhüt ederim. Tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü arşivinde saklanmasına izin verdiğimi onaylarım.

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği’nin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim.

11/07/2024

.....
Arda AKDOĞAN

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasına 222O168 proje numaralı 1002-Hızlı Destek Programı ile destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım. Doktora öğrenimim boyunca desteklerini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Cemalettin BALTACI'ya, çalışmam boyunca bilgilerine ve yardımına başvurduğum çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim. Bugünlere gelmem için hayat boyu beni destekleyen sevgili annem Emine AKDOĞAN'a, sevgili babam Hüseyin AKDOĞAN'a ve canım kardeşim Ayça AKDOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Hayatımın her anında yanımda olan sevgili destekçim ve değerli eşim Jülide Toksöz AKDOĞAN'a ve varlığı ile hayatımıza neşe saçı, gülüşleri ile bize destek sağlayan canım oğlum Ilgaz AKDOĞAN'a sonsuz teşekkürler.

Arda AKDOĞAN
GÜMÜŞHANE – 2024

ÖZET

Bu çalışmada alkolsüz bira üretimleri ohmik ısıtma destekli vakum distilasyon sistem (ODVD) ve vakum döner distilasyon (VDD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Alkolsüz bira üretimi için yasal sınırlarla belirlenen alkol oranına ($< \%0.5$ v/v) ulaşılan kadar gerçekleştirilen işlemler için her iki sistemde 100, 150 ve 200 mbar'da denemeler yapılarak gerekli işlem süreleri belirlenmiştir. Ohmik sistem için 15, 20 ve 25 V/cm voltaj gradientlerinde çalışılarak voltaj gradientinin etkisi incelenmiştir. Örneklerin aroma profili, reolojik özellikleri, antioksidan kapasite (ABTS, DPPH, FRAP, TAK), toplam fenolik madde, toplam flavonoid, renk, pH, vikinal diketon (VDK) ve acılık değeri analizleri yapılmıştır. Ohmik sistem için elektriksel iletkenlik değerleri belirlenmiş ve iki yöntem enerji tüketimi ve verimliliği açısından kıyaslanmıştır.

ODVD sistemi ile hedeflenen alkol oranına VDD sistemine göre daha kısa sürelerde ulaşılmıştır. Enerji verimliliği ve tüketimi açısından ODVD sisteminin VDD sistemine göre daha avantajlı olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenliğin lineer bir şekilde arttığı ve voltaj gradientindeki değişimin elektriksel iletkenlikteki değişim üzerine bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Antioksidan kapasite, toplam fenolik madde, toplam flavonoid ve VDK açısından kıyaslandığında bazı durumlarda ODVD ile VDD yönteminin benzer çıktığı görülmüştür. pH bakımından örnekler arasında istatistiksel açıdan bir fark gözlemlenmezken orijinal biraya göre artışlar yaşanmıştır. Renk ve acılık değerleri göz önüne alındığında orijinal biraya göre artışların VDD sisteminde ODVD sistemine kıyasla daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Aroma profili açısından biranın karakteristik aromasını oluşturan maddelerin büyük çoğunluğunun üretimler sonucunda uzaklaştığı tespit edilmiştir. Reolojik analiz sonuçlarına göre; Herschel-Bulkley modelinin reolojik davranışı açıklayan en uyumlu model olduğu belirlenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlara göre ODVD sisteminin alkolsüz bira üretiminde kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Ohmik sistem, Alkolsüz bira, Enerji verimliliği, Distilasyon

SUMMARY

In this study, non-alcoholic beer was produced with an ohmic heating assisted vacuum distillation system (ODVD) and vacuum rotary distillation (VDD). The process was carried out until the alcohol content reached legal limits ($< 0.5\%$ v/v). The processes were carried out at 100, 150 and 200 mbar in both systems and the required processing times were determined. The voltage gradients were examined at 15, 20 and 25 V/cm in the ohmic system. The aroma profile, rheological properties, antioxidant capacity (ABTS, DPPH, FRAP, TAK), total phenolic content, total flavonoid, colour, pH, vicinal diketone (VDK) and bitterness value of the samples were analyzed. Electrical conductivity values for the ohmic system were calculated and the two methods were compared in terms of energy consumption and efficiency.

It has been seen that the ODVD system reduced the processing time required for the reaching target alcohol content. It has been observed that ODVD system is more advantageous than the VDD system in terms of energy efficiency and consumption. It has been found that electrical conductivity was increased with temperature increased and the voltage gradient has no effect on the change in electrical conductivity.

When compared in terms of antioxidant capacity, total phenolic content, total flavonoid and VDK, it has been seen that ODVD and VDD methods were similar in some conditions. It has been observed that there are no differences in pH value between the samples but pH values were increased compared to the original beer. It has been determined that the colour and bitterness values were increased compared to the original beer and they were determined higher in the VDD compared to the ODVD.

In terms of aroma profile, it has been determined that the major substances that form the characteristic aroma of beer were removed end of the process. According to rheological analysis results, it has been seen that the Herschel-Bulkley model was the suitable model for explaining the rheological behaviour. The results obtained within the scope of this study showed that the ODVD system can be used in the production of non-alcoholic beer.

Keywords: Ohmic system, Non-alcoholic beer, Energy efficiency, Distillation

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	III
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI.....	IV
TEŞEKKÜR.....	V
ÖZET.....	VI
SUMMARY	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
EKLER DİZİNİ.....	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. YAZIN ÖZETİ.....	4
2.1. Bira.....	4
2.2. Alkolsüz Bira	11
2.3. Alkolsüz Bira Üretim Yöntemleri.....	13
2.4. Alkolsüz Bira Yöntemlerinin Kalite Üzerine Etkisi	23
2.5. Alkolsüz Bira Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	25
2.6. Ohmik Isıtma.....	32
2.7. Ohmik Isıtma Destekli Sistem Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM	38
3.1. Hammadde	38
3.2. Alkolsüz Bira Üretim Yöntemleri.....	39
3.2.1 Ohmik Isıtma Destekli Vakum Distilasyon Sistemi (ODVD)	39
3.2.2. Vakum Döner Distilasyon Sistemi (VDD)	40
3.2.3. Alkolsüz Biralara Üretilmesi	41
3.3. Yapılan Analizler	41
3.3.1. Elektriksel İletkenlik	41
3.3.2. Enerji Tüketimi ve Verimliliği.....	42
3.3.3. Alkol Tayini	43
3.3.4. Aroma Profili	45
3.3.5. Vikinal Diketon (Diasetil) Tayini	45
3.3.6. Acılık (Bitterness) Tayini.....	45

3.3.7. Renk (EBC) Ölçümü	45
3.3.8. pH Ölçümü	46
3.3.9. ABTS ^{•+} Yöntemi ile Antioksidan Kapasite Analizi	46
3.3.10. DPPH Yöntemi ile Antioksidan Kapasite Analizi	46
3.3.11. FRAP Yöntemi ile Antioksidan Kapasite Analizi	46
3.3.12. Fosfomolibdat Reaktifli ile Antioksidan Kapasite Analizi	47
3.3.13. Toplam Flavonoid Tayini	47
3.3.14. Toplam Fenolik Madde Tayini	47
3.3.15. Reolojik Analizler	48
3.3.16. İstatistiksel Analizler	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	50
4.1. Elektriksel İletkenlik	50
4.2. İşlem Süreleri	54
4.3. Enerji Tüketimi ve Verimliliği	56
4.4. Alkol Tayini	58
4.5. Aroma Profili	62
4.6. Vikinal Diketon (Diasetil)	71
4.7. Acılık (Bitterness Unit, BU)	73
4.8. Renk (EBC)	74
4.9. pH	75
4.10. Antioksidan Kapasite Analizleri	76
4.10.1. ABTS ^{•+} Yöntemi ile Belirlenen Antioksidan Kapasite	76
4.10.2. DPPH Yöntemi ile Belirlenen Antioksidan Kapasite	78
4.10.3. FRAP Yöntemi ile Belirlenen Antioksidan Kapasite	80
4.10.4. Fosfomolibdat Reaktifli ile Belirlenen Antioksidan Kapasite	82
4.11. Toplam Flavonoid	83
4.12. Toplam Fenolik Madde	85
4.13. Reolojik Özellikler	87
5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	92
KAYNAKÇA	94
EKLER	104
ÖZGEÇMİŞ	116

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Mayşeleme esnasında çalışan enzimler ve çıkan ürünler	7
Tablo 2. Alkol oranına göre biraların adlandırılması.....	12
Tablo 3. Alkolsüz bira üretim yöntemlerinin değerlendirilmesi.....	23
Tablo 4. Elektriksel iletkenlik lineer model katsayıları	50
Tablo 5. Alkolsüz bira üretimi işlem süreleri.....	54
Tablo 6. Enerji tüketimi, kayıp ve enerji verimlilikleri	57
Tablo 7. Ohmik sistemin ve vakum pompasının harcadığı enerjiler	57
Tablo 8. Alkol uzaklaşma hız sabitleri.....	59
Tablo 9. Biralarda tanımlanan aroma maddeleri ve özellikleri.....	64
Tablo 10. Alkolsüz biralardaki aroma maddelerinin miktarları (µg/L)	65
Tablo 11. Alkolsüz biralardaki aroma maddelerinin miktarları (µg/L)	65
Tablo 12. Alkolsüz biraların VDK değerleri.....	72
Tablo 13. Alkolsüz biraların acılık değeri.....	74
Tablo 14. Alkolsüz biraların renk (EBC) değerleri.....	74
Tablo 15. Alkolsüz biraların pH değerleri	76
Tablo 16. ABTS•+ yöntemi ile belirlenen antioksidan kapasite değerleri.....	77
Tablo 17. DPPH yöntemi ile belirlenen antioksidan kapasite değerleri	79
Tablo 18. FRAP yöntemi ile belirlenen antioksidan kapasite değerleri.....	81
Tablo 19. Fosfomolibdat reaktifli ile belirlenen antioksidan kapasite değerleri.....	83
Tablo 20. Alkolsüz biraların toplam flavonoid içerikleri.....	84
Tablo 21. Alkolsüz biraların toplam fenolik madde içeriği	85
Tablo 22. Reolojik model katsayıları ve model uyumluluk sonuçları	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Vakum evaporatör.....	16
Şekil 2. Santrifüjlü vakum distilasyon şeması	17
Şekil 3. Düşen film evaporatör	18
Şekil 4. Adsorbsiyon ayırma tekniği.....	20
Şekil 5. Ters osmoz.....	21
Şekil 6. Osmotik distilasyon	21
Şekil 7. Pervaporasyon yöntemi.....	22
Şekil 8. Fermantasyon tankı.....	38
Şekil 9. Şişelenmiş alkollü biralar.....	39
Şekil 10. Ohmik ısıtma destekli vakum distilasyon sistemi.....	40
Şekil 11. ODVD sisteminin şematik gösterimi	40
Şekil 12. Vakum döner distilasyon sistemi	41
Şekil 13. Alkol tayini için distilasyon düzeneği.....	44
Şekil 14. 100 mbar'daki elektriksel iletkenliğin değişimi	51
Şekil 15. 150 mbar'daki elektriksel iletkenliğin değişimi	52
Şekil 16. 200 mbar'daki elektriksel iletkenliğin değişimi	52
Şekil 17. 100 mbar'da dealkolizasyon sırasında elektriksel iletkenliğin değişimi	53
Şekil 18. 150 mbar'da dealkolizasyon sırasında elektriksel iletkenliğin değişimi	53
Şekil 19. 200 mbar'da dealkolizasyon sırasında elektriksel iletkenliğin değişimi	54
Şekil 20. İşlem süreleri ve sıcaklık değişimi.....	56
Şekil 21. 100 mbar'daki alkol uzaklaşma grafiği	60
Şekil 22. 100 mbar'daki alkol uzaklaşma hızları.....	60
Şekil 23. 150 mbar'daki alkol uzaklaşma grafiği	61
Şekil 24. 150 mbar'daki alkol uzaklaşma hızları.....	61
Şekil 25. 200 mbar'daki alkol uzaklaşma grafiği	62
Şekil 26. 200 mbar'daki alkol uzaklaşma hızları.....	62
Şekil 27. Orijinal birada tanımlanan aroma maddeleri	63
Şekil 28. Kayma hızı-kayma gerilimi ilişkisi.....	88
Şekil 29. G' - Frekans ilişkisi	89
Şekil 30. G'' - Frekans ilişkisi.....	89
Şekil 31. G''/G' - Frekans ilişkisi.....	90

EKLER DİZİNİ

Ek 1. Alkol analizi standart eğrisi	104
Ek 2. Alkol tayini için validasyon sonuçları	105
Ek 3. Diasetil standart eğrisi	109
Ek 4. ABTS Troloks standart eğrisi	110
Ek 5. DPPH Troloks standart eğrisi	111
Ek 6. Demir (II) sülfat standart eğrisi	112
Ek 7. Askorbik asit standart eğrisi	113
Ek 8. Kateşin standart eğrisi	114
Ek 9. Gallik asit standart eğrisi	115

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

VDK	:Vikinal Diketon
EBC	:European Brewing Convention
VDD	:Vakum Döner Distilasyon
ODVD	:Ohmik Isıtma Destekli Vakum Distilasyon
GA	:Gallik asit
TE	:Troloks ekivalent
AAE	:Askorbik asit ekivalent
UV	:Ultraviyole
BU	:Bitterness Unit
RMSE	:Hata kareleri ortalaması karekökü
MA	:Moleküler ağırlık
KN	:Kaynama Noktası
τ	:kayma gerilimi
τ_0	:başlangıç kayma gerilimi
μ	:viskozite
γ	:kayma hızı
χ^2	:ki-kare
V	:Gerilim (Volt)
Hz	:Hertz
cm	:santimetre
mL	:mililitre
mg	:miligram
kPa	:kilopaskal
mbar	:milibar
nm	:nanometre
L	:litre
dk	:dakika
μm	:mikrometre
μL	:mikrolitre
mM	:milimolar
M	:molar
rpm	:dakikada dönüş sayısı

mm	:milimetre
Pa	:Paskal
ppm	:milyonda bir
ρ	:yoğunluk
s	:saniye
A	:Amper
m ²	:metrekare



1. GİRİŞ

Bira, malt, şerbetçiotu ve su karışımı olan şıranın fermantasyonu ile elde edilen alkollü bir içecektir. Dünyada su ve çaydan sonra en çok tüketilen içecektir. Türk Gıda Kodeksi Bira Tebliği'ne (2006/33) göre bira, sadece maltın veya malt ve ekstrakt maddelerinin öğütülüp, sıcak su ile belirli yöntemlerle işlenmesi sonucunda elde edilen şıranın; şerbetçiotu ile kaynatılması ve soğutulması, bira mayası ile fermente edilmesi, dinlendirilmesinden sonra, filtre edilerek veya edilmeyerek, pastörize edilerek veya edilmeyerek üretilen, içinde çözünmüş halde karbondioksit bulunan bulanık veya berrak içki olarak tanımlanmaktadır.

Medeniyetin başlangıcı olarak günümüzdeki Bereketli Hilal ya da Mezopotamya olarak adlandırılan bugünkü Suriye ve Irak topraklarını içeren bölgede başladığı kabul edilmektedir. Sümerler göçebe yaşamı terk ederek ziraata başlayan ilk yerleşimcilerdir. Ziraat; insanlığın ortaya çıkardığı bir ürüne artan taleplerden dolayı gelişme göstermiştir. Bu ürün biradır. Besleyici özelliğinden dolayı tüketilen biranın zamanla içerdiği alkol yüzünden tüketimi artmaya başlamıştır. Zaman içinde aşırı alkol tüketiminin insanlar üzerindeki etkisi görüldükçe daha az istenir hale gelmiş ancak alkol tüketimi sürekli artış göstermiştir. Sonuç olarak geçmişte alkol tüketimine bazı sınırlamalar getirilmiştir.

Alkolsüz biranın başlangıcı da Birleşik Devletlerin alkol tüketimini yasakladığı bu zamanlara atfedilmektedir. 1920 ve 1933 yılları arasında Birleşik Devletlerde biracıların bira üretmeleri yasaklanmış ve üreticiler üretimlerini, fabrika yapısı ve ekipmanlara uygun başka ürünlere yöneltmişlerdir. Boyalar, malt ekstraktları ve malt içeceklerinin yanında biraya yakın 0.5%'in altında alkol içeren ve tüketimine izin verilen bu yeni ürünler üretilmeye başlanmıştır. Kuzey Amerika'daki yasaklamalarla neredeyse aynı döneme denk gelen I. Dünya Savaşı'ndan dolayı Avrupa pazarından tahıl tedarikin azalması dolayısıyla ham maddedeki azalma ve tahıl ürünlerinin fırıncılıkta kullanılması düşük alkollü bira üretiminin gelişmesine neden olmuştur. 19. yüzyılın son yıllarından itibaren alkolsüz ve düşük alkollü bira üretimi ile ilgili patent kayıtları bulunmasına rağmen bu tip ürünlerin tüketiminin artması ve istatistiksel olarak ölçülebilir düzeye gelmesi ile sürücüler için alkol alımı ile ilgili yasaların getirilmesi Avrupa ve Birleşik Devletlerde neredeyse 100 yılı bulmuştur. Alkol tüketimi ile ilgili sağlık sorunlarının artması ve araç kullanımı ile ilgili kısıtlamaların sıkılaştırılması İspanya gibi bazı ülkelerde alkolsüz bira tüketiminin pazar payının dikkate değer düzeylere (2010 yılında %10) çıkmasına neden olmuştur.

Günümüzde pazar payının giderek artması nedeniyle; alkolsüz bira üzerine yapılan çalışmaların da yakın zamanda artmaya başlamıştır. Alkolsüz bira üretiminin temel prensibi oluşan etanolü uzaklaştırmak veya yasal sınırların izin verdiği ölçüde etanol oluşumunu sağlamaktır. Etanolü uzaklaştırmak için kullanılan yöntemler ana hatlarıyla fiziksel ve biyolojik yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel yöntemler de kendi içerisinde termal yöntemler ve membran teknikleri olarak sınıflandırılmaktadır. Fiziksel yöntemler yukarıda bahsedilen fermantasyon sonucu oluşan etanolü uzaklaştırmak için geliştirilmiş yöntemlerdir. Özel suşlar kullanarak veya şıra kompozisyonu değiştirilerek etanolü belli bir düzeyde tutmayı amaçlayan yöntemler de biyolojik yöntemler olarak adlandırılmaktadır. Bahsedilen yöntemler ile alkolsüz bira üretimi gerçekleştirilebildiği gibi her birinin üstün ve olumsuz yanları mevcuttur. Bu yüzden alkolsüz bira üretim teknikleri halen geliştirilmeye çalışılan ve araştırmacılara konu olan bir araştırma alanıdır.

Vakum distilasyon temelli teknikler endüstride yaygın kullanım alanına sahiptirler (Catarino ve Mendes, 2011). Büyük miktarlarda üretim için uygun olması, işletme ve bakımının kolay olması gibi avantajlarından dolayı bu sistemler tercih edilmektedir. Son yıllarda ohmik destekli sistemlerin gıda üretiminde kullanımının incelendiği çalışmalar da artmaya başlamıştır. Henüz laboratuvar ölçekli sistemlerde denenilen ohmik ısıtma sistemin geliştirilebilmesi araştırmaların artmasına ve çeşitlenmesine bağlıdır. Son yıllarda özellikle meyve sularının konsantrasyonunda ohmik destekli sistemler araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Vakum destekli sistemlerin ohmik ısıtma sistemine entegre edilmesi ilgili çalışmalar da yakın zamanda artış göstermiştir.

Ohmik ısıtmada elektrotlar arasına yerleştirilen üründen elektrik akımının geçirilmesiyle ürünün göstereceği direnç ile birlikte ısınma gerçekleşmektedir. Isıtma işlemi buhar ve sıcak suya ihtiyaç duymadığı gibi işlem sonunda atık da oluşmamaktadır. Geleneksel yöntemlere göre daha kısa ısıtma süreleri ve daha yüksek enerji verimliliği sağladığı için alternatif ısıtma yöntemi olarak kullanılabilir (Cokgezme vd., 2017). Ohmik ısıtmada ısı bir yüzeyden transfer edilmeden hızlı ve homojen bir şekilde dağılır. Ayrıca sistemde hareketli parça bulunmadığından bakım maliyetleri düşüktür ve temizliği kolaydır. Ancak yatırım maliyetlerinin yüksek olması ve her gıda ürününe uygun olmaması (yağlı ürünler gibi iletkenliği düşük ürünlerde) sistemin dezavantajlarından (Alkanan vd., 2021).

Bu tez kapsamında ohmik destekli vakum distilasyon (ODVD) yöntemiyle alkolsüz bira üretimi amaçlanmıştır. Güncel teknolojilerden olan ohmik destekli sistemin gıda endüstrisinde kullanım alanlarının geliştirilmesi ve çeşitlenmesi amacıyla alkolsüz bira

üretimi için alternatif bir yöntem olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Endüstriyel uygulamalar ile karşılaştırmak amacıyla laboratuvar ölçekli üretimler için vakum döner distilasyon (VDD) yöntemiyle de alkolsüz biralara üretilmiştir (Andres-Iglesias vd., 2016). Türk Gıda Kodeksi Bira Tebliği'ndeki alkolsüz bira tanımına göre alkolsüz biranın alkol içeriği <0.5 (v/v) olmalıdır. Tez kapsamında üretilen alkolsüz biralarda da hedeflenen alkol içeriği <0.5 (v/v) olup işlem süreleri bu değere ulaşana kadar olan süreler olarak belirlenmiştir. ODVD sistemi ile daha kısa işlem sürelerinde ve daha yüksek enerji verimliliği ile alkolsüz bira üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla her bir üretim için enerji tüketimi ve enerji verimliliği hesaplanmıştır. Ayrıca bu kısa işlem sürelerinin kalite üzerine etkisini incelemek amacıyla aroma profili, antioksidan kapasite, toplam fenolik, toplam flavonoid, renk, acılık, vikinal diketon (VDK) ve reolojik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. ODVD sistemi için ayrıca elektriksel iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Endüstriyel uygulamalarda vakum altında gerçekleştirilen alkolsüz bira üretim işlemi için 60 – 200 mbar arası değişen basınç değerleri kullanılmaktadır (Branyik vd., 2012). Bu çalışma da uygulanan basınç değerinin etkisini incelemek amacıyla 100, 150 ve 200 mbar'da üretimler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ODVD sistemi için üç farklı voltaj gradientinde (15, 20 ve 25 V/cm) üretimler yapılarak gerilimin etkisi de incelenmiştir.

2. YAZIN ÖZETİ

2.1. Bira

Bira; maltlama, öğütme, mayşeleme, kaynatma, soğutma, fermantasyon, olgunlaştırma, filtrasyon, gaz oluşumu, pastörizasyon ve paketleme aşamaları sonucu üretilir. Gelişen teknoloji biracılık sektöründe çeşitliliğin artmasına neden olmuştur. Diğer alkollü içeceklerle göre maliyetinin düşük olması tüketici açısından popüler olmaktadır (Salanta vd., 2020).

Arpanın çimlendirilip kurutulması sonucu elde edilen malt biranın hammaddesidir. Malt, mayaların kullanması için nişasta ve proteinleri parçalayan enzimlere sahiptir. Şerbetçiotu biraya acı bir aroma veren, köpük stabilizasyonunu ve mikrobiyolojik bozulmaya karşı koruma sağlaması için şıraya katılan aromatik bir bitkidir. Bira üretiminde kullanılan su içme suyu ile aynı kalitede olmalı ve mineral içeriği düzenlenmelidir. Ayrıca şıradaki protein miktarını azaltmak ve malt kompozisyonunu düzenlemek için mısırdan elde edilen iri taneler, pirinç, buğday, şeker (sukroz) ve şeker şurupları (hidrolize sukroz) gibi yardımcı maddeler kullanılmaktadır. Bira üretimi dört ana aşamadan meydana gelmektedir.

- Şıranın hazırlanması
- Fermantasyon, olgunlaştırma ve stabilizasyon
- Durultma
- Şişeleme ve pastörizasyon

Temizlenen arpalar enzimlerin çalışması için yüzey alanını arttırmak amacıyla 2.2-2.5 mm boyuta kadar parçalanır. Öğütme işleminden sonra arpaların nem içeriği yaklaşık %12'den %40'lara kadar çıkarılır. %30'un üzerine çıkıldığında çimlenme başlar ve bu noktadan sonra su kontrollü şartlar altında verilir. Bu aşamada sıcaklık, süre ve oksijen miktarı izlenmelidir. Suyun tanelere nüfuz etme işlemi uzun sürdüğünden mikrobiyal bozulma tehlikesini önlemek amacıyla ıslatılmış tanelerin sıcaklığı 12-18°C aralığında tutulmalıdır. Tanelerin kümelenmesini önlemek, karıştırmayı sağlamak aynı zamanda çimlenme amacıyla oksijen sağlanır ve ortamdan karbondioksit uzaklaştırılır. *Fusarium* spp. gibi bazı mikroorganizmalar bu aşamada üreyerek mikotoksin oluşturabilirler. Çimlendirmenin amacı,

- Hücre duvarı ve protein matrislerinin yıkılması
- Hidrolitik enzimlerin optimum çalışmasının sağlanması

- Arpada bulunan proteinlerin ve karbonhidratların daha küçük yapıtaşlarına parçalanması
- Kurutma öncesi iyi dengelenmiş yeşil maltın elde edilmesidir.

Bu aşamada enzimler ile proteinlerin (proteolizis), hücre duvarının (kitolizis) ve nişastanın (amilozis) hidrolizi gerçekleşir. Böylece proteinler peptit ve amino asitlere; nişasta da fermente edilebilir şekerlere kadar parçalanır. 6 gün içinde ortamda bulunan ekstraktlar en üst seviyeye ulaşır. Çözünebilir nitrojen miktarı sürekli artmaya devam eder (Eßlinger, 2009).

Çimlendirme aşamasından sonra yeşil malt kurutuculara gelir. Kurutmanın amacı depolama için nem içeriğini düşürmek ve enzim aktivitesini durdurmaktır. Kurutmak için 50-65°C sıcaklığında hava kullanılmaktadır. Sıcak hava ile enzim inaktive olur ve malt sertleşerek camsı bir görünüm alır. Kurutma işleminde çıkan havanın nem içeriğinin %20'in altına inmemesine dikkat edilir. Kurutma işleminde sıcaklık kademeli olarak artırılır ve sonlara doğru kurutma hızı yavaşlatılır. Maltın nem içeriği %10'a ulaştığında işlem sonlandırılır. Kurutma aşamasında Maillard reaksiyonu ile renk ve aroma maddeleri oluşur. Maillard reaksiyonu sonucu oluşan en önemli ürün olan melanoidinler biranın pH ve aroma stabilitesinin oluşmasına aynı zamanda tat ve renginde önemli rol oynarlar. Nem içeriği %10'un altına düştüğü zaman 180-220°C aralığındaki sıcaklıklarda istenilen renge gelinceye kadar kavurma işlemi gerçekleştirilir (Eßlinger, 2009).

Kitolizis; endospermi kaplayan ve destekleyen hücre duvarının parçalanması olarak tanımlanır. Yapısal proteinler ve hücre duvarı polisakkaritleri özellikle β -glukan parçalanır. β -glukanın tat ve köpük oluşumunda önemli etkisi vardır. Jel formunda bulunmadığı sürece ve 350 mg/L konsantrasyonunu aşmadığı sürece teknolojik olarak problem yaratmaz. Ancak son yapılan çalışmalar, β -glukanın köpük ve tat oluşumuna etkisini doğrulamamıştır. 10-15 mg/L gibi küçük konsantrasyonlarda bile β -glukan jeli filtrasyonda problemlere neden olmaktadır. Endo- β -glukonaz enzimi 52°C'de inaktive olduğundan yüksek mayşeleme sıcaklıklarında (60-65°C) büyük molekül olan β -glukan parçalanmadan kalır.

Proteolizis sonucu proteinler parçalanarak çözünebilir küçük, orta ve büyük moleküllere dönüşür. Protein parçalanmasının az olması mayaların kullanacağı nitrojen kaynaklarının yetersiz olmasına sebep olacağından istenmeyen bir durumdur. Mayaların yeterli şekilde çoğalamaması diasetil gibi istenmeyen fermentasyon ürünlerinin ortaya çıkmasına neden olur. Ayrıca amino asit içeriğinin de yüksek olması mikrobiyal bozulmaya sebebiyet vermektedir.

α -amilaz ile nişasta, amiloz ve amilopektine, β -amilaz ile maltoz, maltotrioz ve limit dekstrinlere parçalanır.

Kavurma işleminden öğütülen malt mayşeleme tankına alınır. Mayşeleme esnasında çalışan enzimler ve çıkan ürünler Tablo 1’de özetlenmiştir.

Günümüzde ikili kaynatma yöntemi enerji tasarrufunun yanı sıra birçok teknolojik avantaj da sunmaktadır. Fosfataz aktivitesinin 50-53°C sıcaklıklarında inaktive edilmesi sonucu düşük tamponlama kapasitesinin oluşması fermantasyon sırasında pH düşüşünü sağlar. Bu sonuçlara ek olarak daha açık renk ve yüksek kolloidal stabilite elde edilir. Ayrıca proteolitik aktivite düşürülür ve böylece köpük oluşumuna olumlu katkıları olan büyük moleküler ağırlıklı proteinler daha fazla parçalanamaz. Yine de maltın yeterince serbest amino nitrojen konsantrasyonu içerdiğinden emin olmak gerekir. Maltta bulunan, köpük oluşumuna önemli katkıları olan bir diğer önemli madde glikoproteinlerdir. Bunlar mayşeleme sırasında düşük sıcaklıklarda kısmen çözünür ve daha sonra küçük moleküllere parçalanır. Mayşeyi 70°C’de dinlendirme bu glikoproteinlerin çözünmesine yardım eder (Eßlinger, 2009).

Mayşelemenin ana amacı, nişastanın fermente edilebilir şekerlere dönüştürülmesidir. Nişasta, arpanın kuru ağırlığının %55-65’i olup büyük ve küçük nişasta taneleri şeklinde bulunur. Büyük nişasta taneleri toplam tanelerin %10’unu oluştururken, ağırlık olarak %90’ını kapsamaktadır. Normalde arpa nişastası %20-30 amilaz ve %70-80 amilopektinden oluşur. Kaynatma sırasında nişastanın önemi jelatinleşmesidir. Bu aşamada nişasta taneleri suyu tutar ve kristalize olarak geri dönülemez şekilde kayıp olur. Jelatinleşmenin başladığı sıcaklık büyük nişasta taneleri için 61-62°C, küçük taneler için 75-80°C’dir. Malttaki nişasta taneleri mayşeleme esnasında doğal formunda bulunur ve jelatinizasyon sıcaklığının üzerinde hidrolize edilirler. Mayşeleme esnasında nişastanın parçalanması amilolitik enzimlerin aktivitesine bağlıdır. Hızlı jelatinizasyon ve yüksek amilolitik aktivite nişastanın hızlı bir şekilde azalmasına ve hızla sakarafiye olmasını sağlamaktadır. α -amilaz ve β -amilaz nişastayı α -(1-4)-D-glikozidik bağlarından parçalar. β -amilaz nişastayı indirgen olmayan uçlardan maltoza parçalar.

β -amilaz 10 dakikalık 65°C’de bir işleme tutulduğunda %60 inaktif olan ısıya duyarlı bir enzimdir. Bu nedenle 62°C’de tutulan mayşede maltoz konsantrasyonu 20 dakika boyunca çok az artış gösterir. Viskozitenin ayarlanması ile inaktivasyonun hızı ayarlanabilmektedir. Düşük viskozitelerde inaktivasyon yavaşlar.

α -amilazın tersine β -amilaz nişasta molekülünü parçalayamaz. α -amilaz ısıya daha dayanıklı olup 10 dakika 80°C’de tutulduktan sonra bile %30’u aktivite gösterebilir.

Endoenzim olarak indirgen olmayan şeker fraksiyonunu ve dolayısıyla β -amilaz için substrat yoğunluğunu artırır.

Limit dekstrinaz enzimi amilopektinin α -(1-6)-D-glikozidik bağlarını parçaladığından nişastanın tamamen degradasyonu için zorunludur. Düşük aktiviteye sahip olması ve 65°C'ye yakın sıcaklıklarda inaktive olmasından dolayı nişastanın parçalanmasına katkısı azdır.

Tablo 1. Mayşeleme esnasında çalışan enzimler ve çıkan ürünler

	Enzim	Sıcaklık (°C)	Optimum pH	Substrat	Ürün
Kitolizis	B-glukan solubilaz	62-65	6.8	Matrikse bağlı β -glukan	Çözünebilir büyük moleküler ağırlıklı β -glukan
	Endo-1-3- β -glukanaz	<60	4.6	Çözünebilir büyük moleküler ağırlıklı β -glukan	Küçük moleküler ağırlıklı β -glukan, selobiaz, laminaribiaz
	Endo-1-4- β -glukanaz	40-45	4.5-4.8	Çözünebilir büyük moleküler ağırlıklı β -glukan	Küçük moleküler ağırlıklı β -glukan, selobiaz, laminaribiaz
	Ekzo- β -glukanaz	<40	4.5	Selobiaz, Laminaribiaz	Glukoz
Proteolizis	Endopeptidaz	45-50	3.9-5.5	Protein	Peptit, serbest aminoasit
	Karboksipeptidaz	50	4.8-4.6	Protein, peptit	Serbest aminoasit
	Aminopeptidaz	45	7.0-7.2	Protein, peptit	Serbest aminoasit
	Dipeptidaz	45	8.8	dipeptit	Serbest aminoasit
Amilozis				Büyük ve küçük moleküler ağırlıklı α -glukan	Melagosakkaritler, oligosakkaritler
	α -amilaz	65-75	5.6-5.8		
Diğer	β -amilaz	60-65	5.4-5.6	α -glukan	Maltoz
	Maltaz	35-40	6.0	Maltoz	Glukoz
	Limit dekstrinaz	55-65	5.1	Limit dekstrin	Dekstrin
					Gliserin, serbest uzun zincirli yağ asidi, serbest yağ asidi, hidroperoksit
	Lipaz	55-65	6.8-7.0	Lipit, lipit hidroperoksidad	Yağ asidi, hidroperoksit
	Lipoksigenaz	45-55	6.5-7.0	Uzun zincirli serbest yağ asidi	Yağ asidi, hidroperoksit
	Polifenol oksidaz	60-65	6.5-7.0	Polifenol	Okside polifenol
	Peroksidaz	>60	6.2	Organik ve inorganik maddeler	Serbest radikal
	Fosfataz	50-53	5.0	Organik bağlı fosfat	İnorganik fosfat

Mayşeleme işleminden sonra şıra süzme işlemi ile çözünmeyen katı maddelerden uzaklaştırılır. Süzme işleminden sonra şıra kaynatma ve buharlaştırmaya tabi tutulur.

Şıranın kaynatılmasıyla şerbetçiotunun izomerizasyonu, aroma maddeleri ve renk oluşumu, enzimlerin inaktivasyonu gibi farklı reaksiyonlar gerçekleşir. Maltta bulunan enzimlerin inaktive edilmesi tipik bira aromasının oluşumu açısından önemlidir. Ayrıca kaynatma sırasında protein ve protein-tanin kompleksleri ayrılarak şıra durultulur. Eğer protein koagülasyonu çok güçlü ise köpük stabilitesine olumlu etkileri olan proteinler de çöker. Bu durum köpürmeye yardımcı maddelerin eklenmemesi ile yasal düzenlemelerin olduğu durumlarda (Örneğin Bavyera Saflık Yasası) sorun teşkil etmektedir. Yetersiz protein koagülasyonu ise kolloidal stabilizasyonu olumsuz yönde etkiler. Tüketici açısından birada bulanıklık istenmeyen bir durum olduğundan tercih edilmeme sebebidir. Bu yüzden bulanıklık oluşturan maddeler filtrasyon ile uzaklaştırılmalıdır (Eßlinger, 2009).

80°C’lerde gerçekleşen Maillard reaksiyonu sonucu yeni aroma maddeleri ortaya çıkar. Özellikle amino asitlerin reaksiyonu sonucu ortaya çıkan bileşenlerden Strecker aldehitleri biranın tadını etkilemektedir. Maillard reaksiyonu sonucu oluşan birincil ve ikincil metabolitler uçuculuklarına bağlı olarak kaynatma ve buharlaştırma işlemi sırasında uzaklaştırılırlar.

Buharlaştırma işlemi ile şerbetçiotundan gelen mirsen gibi istenmeyen aroma maddeleri, sülfür içeren farklı karbonil grupları (özellikle dimetilsülfid DMS) ortamdan uzaklaştırılır. Ayrıca lipidlerin reaksiyonu sonucu oluşabilecek aroma maddelerinin de buharlaşma sırasında miktarı azaltılır. Bu bileşenlerden bazıları kaynama sırasında tekrar oluşmadığı için buharlaşmanın etkinliğinin belirlenmesinde indikatör olarak kullanılabilir. Ayrıca bira ekstraktının içeriği, yasal düzenlemelere veya pazarlamaya göre bu işlem aşamasında uygun alkol oranı için istenilen gereklilikler sağlanabilir.

Kaynatma işleminin ardından şıra plakalı ısı değiştiricilerden geçirilerek soğutulur ve fermantasyona hazır hale getirilir. Fermantasyon sırasında mayalar şekerleri kullanarak etanol ve CO₂ üretirler. Ayrıca fermantasyon sırasında yan ürün olarak önemli aroma maddeleri oluşur. Fermantasyon, üst fermantasyon (*Saccharomyces cerevisiae*) ve alt fermantasyon (*Saccharomyces uvarum* var. *carlsbergensis* ve *Saccharomyces bayanus*) olmak üzere ikiye ayrılır. Mayalar protein ve lipidleri hücre duvarını oluşturmak ve çoğalmak için kullanır. *Saccharomyces* mayası fakültatif anaerob olup ortamda moleküler oksijenin bulunması gerekmektedir. Moleküler oksijen lipidlerden asetil koenzim A sentezinde gerekmektedir. Ayrıca enzimin çalışması ve stabilitesi için ortamda gerekli mineraller de bulunmalıdır.

Fermantasyon amacıyla; şıranın her hektolitresi için mililitreye 15-20 milyon maya hücresi denk gelecek şekilde 0.5-0.7 L maya kütlesi eklenir. Mayanın eklenmesinden

sonraki şıraya genç bira adı verilmektedir. Bu aşamada fermantasyonun yeterli düzeye ulaşabilmesi için maya hücrelerinin yeterli oksijene sahip olması gerekmektedir.

Fermantasyon sırasında mayalar öncelikle heksoz ve sukrozu, daha sonra maltozu (ana şeker kaynağı) ve en son maltotriozu hidrolize eder. Fermantasyon yan ürünleri 6 ana grup altında toplanabilir;

- Yüksek alifatik ve aromatik alkoller
- Değerli alkoller
- Esterler
- Karbonil bileşikleri
- Sülfürlü bileşikler
- Organik asitler

Bu bileşiklerin hepsi farklı tat ve koku özelliklerine sahiptir ve kombinasyonları sonucu bira aroması oluşmaktadır. Fermantasyon sırasında aminoasitlerin deaminasyonu sonucu oluşan uçucu (asetik, formik asit) ve uçucu olmayan organik asitler (pürivik, malik, sitrik, laktik asit) pH değerini düşürmektedir. Başlangıçta 5.4-5.6 olan şıranın pH'sı bira üretiminin sonunda pH 4.3-4.6 arasına düşmektedir. pH değeri biranın aromasını ve köpürmesi üzerine doğrudan etkilidir. Hızlı pH düşüşü protein-polifenol komplekslerinin çöktürülmesi için avantajdır ve kolaylıkla filtre edilebilirler. Ancak 4.2'nin altındaki değerlerden asidik bira tadından dolayı kaçınılmalıdır.

Bütirik, isovalerik, hekzanoik, oktaoik ve dekanolik gibi kısa zincirli yağ asitleri fermantasyonun başlarında oluşmaktadır. Yüksek alifatik alkoller (1-propanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-1-bütanol, 3-metil-1-bütanol) ve aromatik alkoller (özellikle 2-fenil-1-etanol) aromadan sorumlu başlıca alkollerdir. Fermantasyonun ilk 2-3 gününde oluşmakta olan bu bileşiklerin belli bir konsantrasyonun üzerinde (100 mg/L) tat ve kaliteye olumsuz etkileri bulunmaktadır.

Fusel alkoller (bütil, amil ve iso-amil) aromaya etkisi çok düşük olmaktadır. Ancak tüketildiğinde ağızda ve midede yarattıkları sıcaklık hissi açısından bira tüketiminde sağladığı karakteristik özelliklerden dolayı önemlidirler (Sohrabvandi vd., 2009).

Esterler düşük değerlerde bile meyvemsi tatlarıyla biranın organoleptik özelliklerini etkilerler (Sohrabvandi vd.,2010). Esterler organik asitlerin ve etanolün enzimatik parçalanması sonucu oluşurlar. 50'den fazla ester içeren birada 6 tanesi aroma açısından çok önemlidir.

- Etilasetat
- İso-amilasetat
- İso-bütilasetat

- β -fenilasetat
- Etilkaproat
- Etil kaprilat

Uçucu sülfürlü bileşikler (hidrojen sülfüt, dimetilsülfid (DMS), 3-metiltiyo-1-propanol ve tiyoller) düşük konsantrasyonlarda bile güçlü sebze kokuları yüzünden birada istenmezler. Gliserol glikolizis sonucu oluşan değerli alkoldür. Merkaptan ve tiyoalkoller –OH gruplarının –SH ile yer değiştirmesi sonucu oluşan ve biranın aromasının azalmasına neden olan bileşikleridir (Eßlinger, 2009).

Aldehit ve ketonlar da aromayı etkileyen önemli bileşiklerdir. Aldehitler fermantasyonun ilk aşamasında oluşur ve biraya ham, dengelenmemiş bir aroma verirler. Fermantasyonun ileriki aşamalarında kaybolurlar.

Birada istenmeyen bileşiklerden bir diğeri de vikinal diketonlardır (diasetil ve 2,3-pentandion). Ransit, peynirimsi ve yağsı tat oluşumuna neden olmaktadır. Vikinal diketonlar izolösin, lösin ve valinin dekarboksilasyonu sonucu oluşmaktadır (Horacio vd., 2020).

Fermantasyon sonunda bira 0 ile -2 °C değerlerine soğutularak maya ve tortularından ayrılması sağlanır. Bu aşamada bira olgunlaştırılarak aroma, renk ve gövde özelliklerinin gelişmesi ve birada bulunan tortunun dibe çökmesi sağlanmaktadır.

Fermantasyon alt ve üst fermantasyon olarak iki yöntemle gerçekleştirilmektedir. Alt fermantasyona 4-9°C, üst fermantasyon 15-24°C sıcaklıklar arasında gerçekleşmektedir. Üst fermantasyon eski bir yöntemdir. Fermantasyon hızlı bir şekilde gerçekleşirken bulanıklık oluşabilmektedir. Alt fermantasyonda daha modern üretim yöntemleri kullanılmaktadır.

Alt fermantasyonda 6-7°C’de mayalama yapıldıktan sonra 8-9°C’lere gelmesine izin verilir. 4 gün sonra bira 3-4°C’lere yavaşça soğutulur. Bu durumda hala tankta %1.1-1.3 oranında fermente edilebilir ekstrakt bulunmaktadır. Bira daha büyük tanklara alınarak -1°C’ye kadar soğutulur ve kalan ekstrakt da tamamen fermente edilir. Bira bu sıcaklıkta 2 hafta dinlenmeye bırakılmaktadır. Sıcaklık ve süreler uygulanacak yöntemle göre değişiklik göstermektedir.

Üst fermantasyon 19. yüzyılın ortalarına kadar kullanılan en eski yöntemdir. Fermantasyon hızlıdır ve daha yüksek sıcaklıklarda fermantasyon gerçekleştiğinden diasetil kolayca uzaklaşır.

Fermantasyon sonunda mayalar şıradaki fermente edilebilir maddeleri kullanılıp oluşan CO₂ ve etanole maruz kaldıklarında çökmeye başlamaktadır. Bu nedenle fermantasyon aşamasının sonunda ortamdan ayrılmaları gerekmektedir.

Filtrasyon aşamasında biradan çözünmeyen ve bulanıklık yapabilecek maddeler uzaklaştırılmaktadır. Kek filtrasyonu ve yüzey filtrasyonu olmak üzere filtrasyonda yararlanılan teknikler iki ana başlık altında toplanmaktadır. Yüzey filtrasyonunda kullanılan membran filtreler henüz biranın filtrasyonunda kullanım alanı yaygınlaşmamış olup büyük ölçekli üretim için yapılan çalışmalar ümit verici gözükmektedir. Kizelguhr filtreler birada bulanıklığın giderilmesinde kullanılan kek filtrasyon yöntemidir.

Biranın stabilizasyonunda bulanıklık oluşturan maddeler aşağıdaki yöntemler kullanılarak uzaklaştırılmaktadır.

- Kizelguhr filtrasyonu esnasında
- Ayrı bir filtrasyon işlemiyle
- Çöktürme
- Enzimatik

Potansiyel bulanıklık oluşturabilecek maddelerin büyük çoğunluğunu proteinler ve taninler oluşturmaktadır. Proteinler kizelguhra silika eklenmesi sonucu adsorblanması ile uzaklaştırılmaktadır. Taninler ise polivinilpirolodinin (PVPP) kizelghura eklenmesi ile ayrılmaktadır. Proteinler ayrıca papain gibi enzimlerle de uzaklaştırılabilmektedirler. Ancak enzim kullanımında köpük stabilitesinin bozulmasından sakınmak için hızlı bir şekilde pastörize edilmeleri gerekmektedir. Bu aşamalardan sonra da şişeleme işlemine geçilmekte ve piyasa sürülmektedir.

2.2. Alkolsüz Bira

M.Ö. 5000 yıllarında Sümerlerin birayı keşfetmesinden sonra alkol, biraya olan tüketici ilgisinin ana nedeni olmuştur. 20 yüzyılın başlarında alkolsüz biralar tercih edilmeye başlanmış ve bu tür içeceklerin üretimi için teknolojiye önemli ölçüde gelişmeler yaşanmıştır. Alkolsüz bira üretiminde amaç alkollü biralarla aynı tada sahip olmasıdır. Alkolün uzaklaşması, ester ve yüksek alkollerin düşük konsantrasyonlarda, aldehitlerin yüksek konsantrasyonda bulunması üründe şıraması organoleptik özelliklerin oluşmasına neden olmaktadır. Alkolsüz bira alkol fermentasyonunun kısıtlanması; alkol üretmeyen özel maya suşlarının kullanımı, termal yöntemler ve membran teknolojisi ile alkolün uzaklaştırılması ile elde edilmektedir.

Türk Gıda Kodeksi Bira Tebliği'ne (2006/33) göre alkolsüz bira sadece maltın veya malt ve ekstrakt maddelerinin öğütülüp, sıcak su ile belirli yöntemlerle işlenmesi sonucunda elde edilen şıranın; şerbetçiotu ile kaynatılması ve soğutulması, bira mayası ile belirlenen alkol derecesine kadar fermente edilmesi veya fermentasyon sonucu oluşan alkolün uzaklaştırılması yoluyla elde edilen, filtre edilerek veya edilmeyerek, pastörize

edilerek veya edilmeyerek üretilen içinde çözünmüş halde karbondioksit bulunan bulanık veya berrak içki olarak tanımlanmaktadır. Biranın içerdiği alkol oranına göre aldığı isimler Tablo 2’de verilmektedir.

Tablo 2. Alkol oranına göre biraların adlandırılması

Ürün Adı	% Hacmen Alkol (20°C)	
Alkolsüz Bira	≤0.5	
Düşük Alkollü Bira	<0.5	≤3
Bira	<3	≤6
Yüksek Alkollü Bira	<6	≤10

Son epidemiyolojik çalışmalar günde bir veya iki bardak olmak üzere ölçülü bira tüketiminin koroner kalp hastalığı, hipertansiyon ve diyabet riskini azaltabileceğini göstermiştir. Yasal olarak alkol tüketiminin yasak olduğu ülkelerde, alkolün zararlı etkileri olmadan tüketilmesini sağlayan ve geleneksel birada bulunan biyoaktif bileşenlerin çoğunu içeren alkolsüz biraya olan ilgi diğer alkolsüz içeceklere oranla artmaya başlamıştır.

Biracılık sektörünü alkolsüz bira üretmeye çeken nedenler (Mangindaan vd., 2018),

- Yeni ürünleri pazara sunmak
- İnsanlara günlük aktivitelerini yaparken tükettiği alkolsüz ürünlere alternatif yaratmak
- Yasal olarak alkol tüketilmeyen ülkelerin pazarına girebilmek olarak belirtilmektedir.

B vitamini kompleksi yönünden zengin olan bira önemli miktarda selenyum ve magnezyum içermektedir. K:Na oranı yüksek olduğundan (4:1) diüretiktir. İçerdiği protein ve amino asitlerin biyoyararlılığı yüksektir. 35’ten fazla fenolik madde içerdiği saptanmıştır. İçerdiği glisin betainin heterosiklik aminlere karşı mutajenik etkisi vardır (Sohrabvandi vd., 2010). Sağlık üzerine olumlu etkilerinin olması, insanların daha sağlıklı diyetlere yönelmesi (alkolsüz, kalorisiz) ve biranın su ve çaydan sonra dünyada en çok tüketilen içecek olması son zamanlarda alkolsüz bira üretimi çalışmalarına ilginin artmasına neden olmuştur.

Amerika, Avrupa ülkeleri ve Japonya gibi çoğu pazarda alkollü bira satışları sabit veya azalma eğilimindeyken alkolsüz biranın dünya çapında tüketimi artmakta ve alkollü bira ve diğer alkolsüz içeceklerin pazar payına ortak olmaktadır. Ayrıca alkol tüketiminin yasaklandığı Birleşik Arap Emirlikleri ve Suudi Arabistan gibi İslam ülkelerinde alkolsüz bira yeni pazarlar arayışındadır. Brezilya’da 2010 yılından 2014 yılına gelindiğinde

alkolsüz bira tüketimi %5 artmış buna karşılık aynı dönemde normal bira tüketimi %3 azalmıştır (Muller vd., 2020). Almanya’da 2012’den 2018’e gelindiğinde alkolsüz bira üretimi toplam bira üretimi içinde %5.4’den %7.3’e yükselirken, bu oran Hollanda’da %1.5’ten %5.2’ye yükselmiştir (Salanta vd., 2020). Avrupa’da alkolsüz bira tüketimi en çok İspanya’da gerçekleşmektedir (Branyik vd., 2012).

Avrupa Birliği ülkelerinin yasal düzenlemelerine göre düşük alkollü biralara alkol oranına göre alkolsüz ($\leq 0.5\%$) ve düşük alkollü ($\leq 1.2\%$) olarak tanımlanmaktadır. İspanya’da ise alkolsüz bira ($\leq 1.0\%$) ve 0.0% bira ($\leq 0.1\%$) olarak ilgili düzenlemelerde ayrılmışlardır. Amerika’da ise alkolsüz bira tanımındaki biralara alkol içermemesi gerekmektedir (Andres-Iglesias vd., 2015). Alkolsüz biranın alkol içeriğinin yer aldığı yasal düzenlemeler ülkeden ülkeye değişiklik göstermektedir. Brezilya ve Güney Amerika Ortak Pazarında alkol oranı $\leq 1.5\%$ olanlar alkolsüz bira, bu değerin üstündekiler alkollü bira olarak tanımlanmaktadır. Bu değer Avrupa Birliği’nde alkol oranı hacmen $\leq 0.5\%$ olanlar alkolsüz, $< 1.2\%$ olanlar düşük alkollü bira olarak adlandırılmaktadır (Branyik vd., 2012). Yasaya göre bira şirasının fermantasyonu sonucu elde edilmelidir. Bu durum bira şirası veya malttan elde edilen diğer alkolsüz, fermente edilmeyen içeceklerin alkolsüz bira adı altında satışını engellemektedir.

Alkolsüz bira üretimi geliştirildiği 20. yüzyıldan beri değişmemiştir. Alkolsüz bira üretimi için uygulanan başlıca yöntemler alkol oluşumunun fermantasyonun kesilmesi ve tamamlanmaması ile engellemesiydi. Bununla beraber günümüzde bu ürüne ilginin artması ve mevcut gelişmiş teknolojilerin ve malzemelerin varlığı son 20 yılda alkolsüz bira üretim yöntemlerinin gelişmesine katkı sağlamıştır.

Birada bulunan yüzlerce bileşenin kombinasyonu sonucu tipik bira aroması oluşmaktadır. Bu bileşiklerin her birinin miktarı tek başına içeceğin lezzetini değiştirmekle kalmamakta aynı zamanda birbirleriyle etkileşimi de tüketim esnasında hissedilebilen biranın organoleptik özelliklerinde değişimlere neden olmaktadır.

Son yıllarda alkolsüz bira sağlık sebepleri, yasal düzenlemeler ve inanç sebebiyle pazar payında artış göstermiştir. Bununla beraber mevcut alkolsüz içecekler aroması zayıf olup tüketiciler tarafından kabul görmemektedir. Bu yüzden alkolsüz içeceklerinin aromasının orijinal haline yakın bir şekilde piyasa sunulması bu eksikliği gidermesi açısından önem arz etmektedir (Catarino ve Mendes, 2011).

2.3. Alkolsüz Bira Üretim Yöntemleri

Alkolsüz bira üretiminde uygulanan yöntemler alkol oluşumunun kısıtlanması ve alkolün uzaklaştırılması olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir. Alkol oluşumunun

kısıtlanmasında biyolojik yöntemlerden yararlanılır. Şıra tamamen fermente edilmez, fermantasyon kesilir ya da özel suşlar kullanılır. Bu yöntemler sonucu tatlı, şıraması ve normal biraya göre daha berrak ürünler oluşur. Bu yöntemlerin en büyük avantajı mevcut üretim ekipmanlarının kullanılması ve çoğu durumda diğer yöntemler gibi işletmelere ekstra ekipman kurulum maliyeti gerektirmemesidir.

Alkolsüz bira üretim yöntemleri aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir,

- Biyolojik Yöntemler
 - Fermantasyonun kesilmesi/kısıtlanması
 - Fermantasyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi
 - Özel maya suşlarının kullanımı
 - İmmobilize maya kullanımı
- Termal Yöntemler
 - Vakum evaporasyon
 - Vakum distilasyon
 - Santifüjlü distilasyon
- Alkol Ekstraksiyonu
 - CO₂ ile ekstraksiyon
 - Adsorpsiyon
- Membran Yöntemler
 - Nanofiltrasyon
 - Ters osmoz
 - Osmotik distilasyon
 - Diyaliz
 - Pervoparasyon

Kesilmiş fermantasyon, kısıtlanmış fermantasyon, özel suşların ve immobilize mayaların kullanımı alkolsüz bira üretiminde kullanılan biyolojik yöntemlerdir.

Kesilmiş fermantasyon geleneksel bira fermantasyonunda kullanılan ekipmanlar kullanılarak uygulanabilmektedir. Bu yöntemde alkolsüz bira fermantasyon sırasında mayanın ortamdan uzaklaştırılması ve fermantasyonun durdurulması ile üretilmektedir. Bu yöntemin dezavantajı fermantasyon süresinin kısa olmasından dolayı şıranın mayalar tarafından tamamen kullanılamaması ve aromatik bileşikler açısından zayıf bir ürünle sonuçlanmasıdır. Genellikle son ürüne şıraması aromanın baskılanması için isoamil alkol gibi aroma vericiler eklenmektedir. Fermantasyon sırasında mayalar yüksek alkoller ve esterler gibi aromaya büyük katkı sağlayan yan ürünleri de oluşturmaktadır.

Fermantasyonun kesilmesi bu aroma bileşenlerinin yetersiz düzeyde olmasına ve dolayısıyla orijinal bira aromasına uzak biralar üretilmesine neden olmaktadır (Catarino ve Mendes, 2011).

Fermantasyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi bir diğer yöntemdir. Böylece mayalar şıradaki karbonil gruplarını azaltabilmektedir. Ancak mayalar düşük sıcaklıklarda amino asitleri istenmeyen aldehitlere dönüştürebilmektedir.

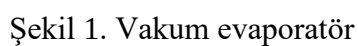
Alkolsüz bira üretimi için özel suşlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri olan *Saccharomyces rouxii* spp. şıradaki maltozu tamamen kullanmadan düşük oranlarda alkol üretir ancak geride çoğu şekeri kullanmadan bırakır. Bu maya *S. cerevisiae* tarafından kısmi olarak fermente edilmiş şırada alkolü parçalayarak kötü aroma oluşumuna neden olan asetaldehit, diasetil ve 2,3-pentandion gibi bileşiklerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

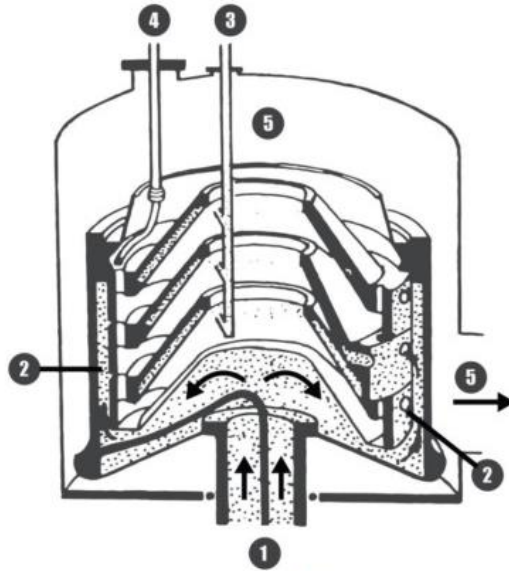
İmmobilize maya kullanımında taşıyıcı olarak DEAE-selüloz, kalsiyum aljinat, kalsiyum pektat ve sinterlenmiş cam kullanılmaktadır. İmmobilize mayalar işlem sürelerini oldukça kısaltmaktadır ve karakteristik bira aromasının oluşmasını sağlamaktadır. Ancak yatırım maliyetinin fazla olması, proses kontrolünün zorluğu, filtrasyon, stabilizasyon ve pastörizasyon aşamaların kontaminasyon riskini arttırması gibi zorlukları ve riskleri bulunmaktadır.

Etanolü uzaklaştırma yöntemlerinin hepsi işletmeler için özel ekipmanlar ve ek bir yatırım maliyeti gerektirmektedir. Ayrıca etanol uzaklaştırılırken son ürünün duyuşal özelliklerine etki eden aroma bileşiklerinin büyük oranlarda uzaklaşmasına neden olmaktadır. Etanolün uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler termal işlemler, ekstraksiyon ve membran proses olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır.

Kısıtlı fermantasyon, fermantasyonun kesilmesi, immobilize maya kullanımı gibi biyolojik yöntemlerde fermantasyon süresi çok kısa olduğunda tipik bira tadını oluşturan aroma maddeleri oluşmaz. Bu yöntemlerle elde edilen biralar genellikle düşük organoleptik özelliklere sahiptir. Ayrıca işletmelere ekstra yatırım maliyeti ve ekipman kurulu gerektirmez. Termal işlemler de uçucu aroma maddelerin kaybına neden olur ve oluşan termal stres oksidasyon reaksiyonlarına eden olarak ürünün raf ömrünü azaltır ve duyuşal özelliklerini olumsuz etkiler. İşletme ve yatırım maliyetleri düşüktür. Adsorpsiyon yöntemlerin alkolsüz bira üretimde kullanım potansiyelleri düşüktür. Yalnızca laboratuvar ölçekli çalışmalarda kullanılmakta ve gelişmeye açık sonuçlar elde edilmektedir. Elde edilen biraların kalitesinin yüksek olmasının yanı sıra enerji tüketimi düşüktür. Membran teknolojisinde ekstrakte edilmiş aroma maddelerinin tekrar ürüne kazandırılmasıyla yüksek kalitede alkolsüz biralar elde edilmektedir.

Vakum evaporasyon (Şekil 1), vakum distilasyon ve merkezkaçla ayırma (santrifüjlü distilasyon) işlemleri termal yöntemlerdir. Santrifüjlü distilasyon (Şekil 2) alkollü içeceklerden alkolü uzaklaştırmak için dünya üzerinde uygulanan en yaygın metottur. Vakum distilasyon yönteminin bir çeşididir. Ters akışlı sıvı-buhar sisteminde su buharı ile etanol içeceklerden ekstrakte edilir. Yukarıdan beslenen akış merkezkaç kuvvetiyle ince bir film halinde yayılırken yukarı yönlü su buharı geçirilerek uçucu bileşikler buhar ile tutularak ayrılmaktadır. Bu teknoloji; şaraptan alkol uzaklaştırılırken aroma maddelerinin tutulmasında, yüksek alkollü şarapların alkol derecesinin ayarlanmasında ve alkolsüz bira üretiminde kullanılmaktadır (Catarino ve Mendes, 2011).

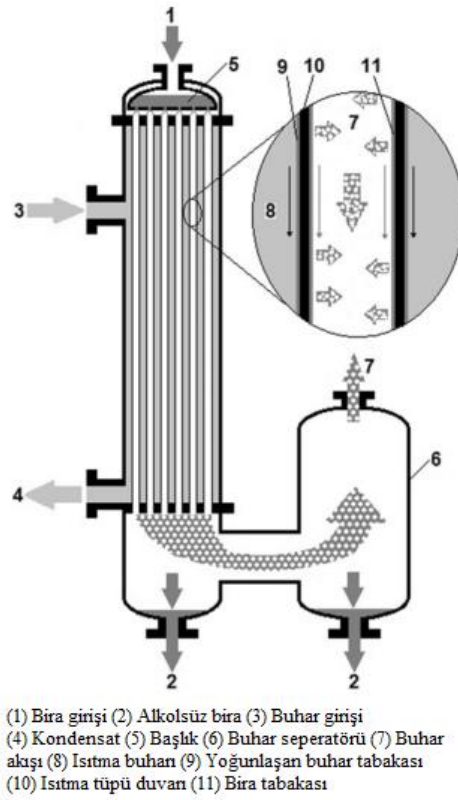




(1) Buhar girişi ve kondensat çıkışı (2) Disklere buharın dağıtımı
(3) Bira girişi (4) Alkolsüz bira çıkışı (5) Alkol içeren buharın ayrılması

Şekil 2. Santrifüjlü vakum distilasyon şeması

Buharlaştırma ve damıtma işlemlerini içeren termal yöntemlerle alkol-su karışımları ve oranları düzenlenebilmektedir. Kaynama noktası düşük bileşikler buhar fazında uzaklaşırken kalan sıvı fazda kaynama noktası yüksek bileşiklerin konsantrasyonları artmaktadır. Düşük basınç altında gerçekleştirilen işlemlerde kaynama noktası düşürülerek biranın termal işlemlerden kaynaklanacak etkileri büyük ölçüde azaltılır. Termal yöntemlerle alkolün uzaklaştırılmasında 60-200 mbar basınç ve 37-60 °C sıcaklık değerlerinde çalışan ekipmanlar kullanılır (Branyik vd., 2012). Kalan alkol içeriği azaldıkça biranın buharlaşması o oranda güçlenir. Maddelerin uzaklaşması sadece kaynama noktasına değil, maddelerin taşınım kinetiğine de bağlıdır. Mekanik olarak ince film oluşturan ince film evaporatörler ve düşen film evaporatörler (Şekil 3) genellikle vakum evaporasyon için kullanılmaktadır. Evaporatör tasarımı çıkan buharın kompozisyonunu ve evaporasyon hızını etkiler. Bu tip sistemlerde biranın alkol oranını %0.5'in altına düşürmek için evaporasyon hızının %40-60 arasında olması arzu edilir. Eğer evaporatör bir retrifikasyon kolunu ile birleştirilirse evaporasyon hızı %6-10 arasında olduğunda son üründe alkol oranı %0.05'in altına düşürülebilir. Retrifikasyon kolunu sıvı karışımları kaynama noktasındaki farklılıklara göre ayırmak için tasarlanmıştır.



Şekil 3. Düşen film evaporatör

Orijinal bira ile kıyaslandığında vakum evaporasyon ile üretilen biraların renk değerlerinde 0.5-1.5 EBC (European Brewery Convention) kadar bir artma olurken acılık veren maddelerde de 1-2 EBC birim azalma olmaktadır. Uçucu organik asitlerin ve CO₂ miktarının azalması pH değerinde yaklaşık 0.1-0.2 birimlik bir artışa neden olmaktadır. Köpük kalitesi nadiren değişirken bulanıklık değeri 1 EBC birimin altında artmaktadır. Bununla birlikte bu gereksinimlere ulaşmak için iyi dengelenmiş orijinal biraya ve oksijensiz çalışma şartlarına ihtiyaç vardır.

Biranın duyu özellikleri termal işlemler boyunca açıkça değişim gösterir. Termal işlemler son üründe aroma ve tat azalma, aroma bileşenlerinin değişime uğraması ve gövde denilen biranın ağızda bıraktığı doygunluk hissi gibi özelliklerde değişime neden olmaktadır. İstenmeyen ekmekeksi, şıramı ve karamelimsi tatlar oluşabilmektedir. Ayrıca vakum evaporasyon sırasında teke kokusunu andıran kaprilik asidin meydana çıkmasına neden olabilmektedir.

Aromayı düzeltmek için alkolsüz biralar izin verilen alkol sınırını aşmayacak şekilde orijinal bira ile karıştırılabilir veya alkol ekstraksiyonu sırasında elde edilen aroma ekstraktının bir kısmı eklenebilir. Alkolsüz biraya taze maya ve krausen eklenmesi tat ve kokuyu olumlu yönde etkilemektedir. Krausen şıranın üstünde oluşan maya hücreleri ve şıra proteinlerinden oluşan kremamsı-köpüklü yapıdır.

Vakum distilasyonda bira ısı değiştiricide 45°C'ye ısıtılır ve basıncın hızla düşürüldüğü aroma tutucuya gelir. Burada uçucu aroma bileşenleri daha sonradan eklenmek üzere buharlaştırılır. Vakum kolonunda 40°C'de biranın alkolü uzaklaştırıldıktan sonra 4-5°C'ye soğutulur. 0-1°C'ye soğutulduktan sonra başta uzaklaştırılan aroma maddeleri eklenir. Bu işlem ile alkol oranı %0.05'in altına düşürülebilir. Uzaklaşan alkol ticari ürün olarak değerlendirilebilmektedir. Vakum, sistemin orta dereceli sıcaklıklarda çalışmasını sağlar. Yüksek enerji maliyeti, işletme için ek olarak distilasyon kolonunun kurulması ve uçucu aroma bileşenlerinin etanol ile uzaklaşması vakum distilasyon sisteminin dezavantajlarıdır. Ancak alkol uzaklaştırma yöntemleri arasında büyük çapta üretimde kullanılabilen en ekonomik yöntem vakum evaporasyon yöntemidir (Andres-Iglesias vd., 2015).

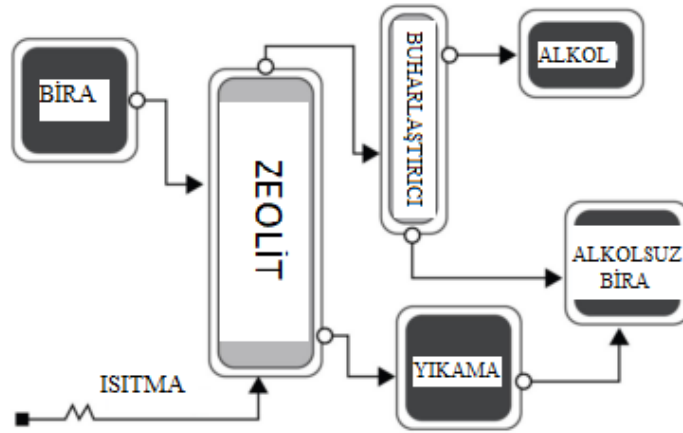
Santrifüjlü vakum evaporasyon yönteminde merkezkaç kuvveti ile bira ince bir film halinde ısıtılmış plakalar üzerinde yayılarak etanol uzaklaştırılır. Vakum altında 30-34°C arasında gerçekleştirilen bu işlem 10 saniyeden az sürelerde birkaç defa tekrarlanır ve alkol oranı %0.05'in altına düşürülür. Bu yöntemde yüksek yüzey temas alanı sağladığından termal işlemin olumsuz etkileri azaltılır.

Santrifüjlü evaporatörlerin aksine düşen film evaporatörlerde hareketli parça bulunmaması bozulma ve bakım maliyetlerinde fayda sağlamaktadır. Ayrıca kurulumu ve temizliği daha kolay ve ucuz olmaktadır.

Ekstraksiyon, hedef maddeye afinitesi yüksek bir materyal veya fazın muamele edilmesiyle sistemden maddelerin ayrıldığı veya uzaklaştırıldığı bir yöntemdir. Solvent ekstraksiyonunda biraya karışmayan (pentan, hekzan gibi) suda çözünmeyen etanol çözünürlüğü yüksek çözücüler kullanılır. Ancak etanol uzaklaştıktan sonra son üründe kalıntı çözücü kalabilir. Ayrıca bazı aroma maddeleri de çözücü ile uzaklaşabilir. Bazı basınç ve sıcaklık değerlerinde karbondioksit de organik çözücüler gibi davranabilir. Yine aynı şekilde ilk aşamada karbondioksit ile bazı aroma maddeleri de uzaklaşabilir. Bu aroma maddeleri daha sonradan alkolsüz biraya eklenebilmektedir. Bu yöntemle su, tuzlar, protein ve karbonhidratlar gibi büyük moleküller uzaklaşmadığından; ayrıca oda sıcaklığında gerçekleşmesinden dolayı sıcaklıkla bozulabilecek maddelerin korunması ile iyi kalitede alkolsüz biralar üretilebilmektedir. Ancak işletme maliyetleri yüksek bir yöntemdir.

Adsorpsiyon ekstraksiyon (Şekil 4), zeolit gibi hidrofobik adsorbantlar ile etanolün ayrılması prensibine dayanmaktadır. Bira basınç altında zeolit kaplı kolonlardan defalarca geçirilerek istenilen alkol düzeyine indirilmektedir. Zeolitte tutulan aroma bileşenleri ve

alkol, yıkama ve ısı uygulaması ile tekrar kullanılabilir hale getirilir. Bu yöntem çok maliyetli olup sadece spesifik uygulamalarda kullanılabilir.



Şekil 4. Adsorbsiyon ayırma tekniği

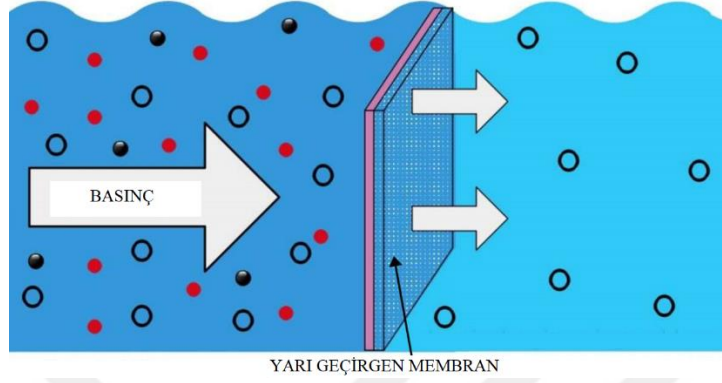
Membran ayırma tekniğinde, bir veya daha fazla maddenin geçmesine izin veren yarı geçirgen bir zar iki faz arasına yerleştirilir. Bu geçişin kontrolü membranın doğal yapısı ile sağlanır. Ürün membran yüzeyinden akıtılarak permeat (membranı geçen) ve retentat (besleme tarafında kalan) olmak üzere ikiye ayrılır. Membran ayırma teknikleri düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir ve enerji tüketimleri düşüktür. Nanofiltrasyon, ters osmoz, osmotik distilasyon, diyaliz ve pervaporasyon işlemleri alkolsüz bira üretiminde kullanılan membran ayırma teknikleridir.

Membran tekniğinin geleneksel termal yöntemler ve çözücü içeren ekstraksiyon yöntemlerine göre bazı avantajları bulunmaktadır. Enerji tüketimi daha düşük olup kimyasal madde ilavesi gerektirmez. Ayrıca işlem düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden termal işlemin olumsuz etkileri gözlemlenmez (Catarino ve Mendes, 2011).

Nanofiltrasyon tekniğinde, basınç ile membrandan geçmeye zorlanan sıvıda 2 nm'den büyük maddeler membran tarafından tutularak ayrılmaktadır. Polimerik veya seramik membranlar bu işlem için kullanılır. Alkol ve su permeat tarafına geçerken aroma maddeleri gibi büyük moleküller retentat tarafında kalır. Retentat tekrar besleme tankına alınırken aynı zamanda deionize su ilavesi ile bu işlem hedeflenen alkol düzeyine inilene kadar tekrar edilir.

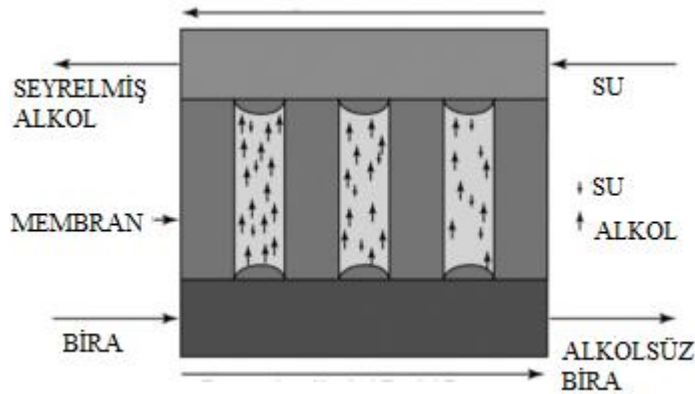
Osmoz işleminde iki farklı konsantrasyona sahip karışımlar yarı geçirgen bir zarla ayrılmıştır. Çözücü doğal olarak dıştan bir etkiye gerek olmadan düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru osmotik dengeye gelinceye kadar hareket eder. Bu işlem basınç uygulaması ile tersine çevrildiğinde ters osmoz adı ile anılır. Terz osmozda (Şekil

5) gözeneksiz membranlar kullanıldığından işlem hızı ve verimliliği, uygulanan basınca ve çözünen konsantrasyonuna bağlıdır. Ters osmozda biranın alkol oranı genellikle %0.45'in altına düşürülürken asidik tat oluşumu, acılık veren maddelerde kayıp, bulanıklık değerinde artma ve renk değerlerinde azalma gibi etkiler görülür.



Şekil 5. Ters osmoz

Osmotik distilasyon (Şekil 6) ya da evaporatif pertraksiyon içeceklerden alkolü uzaklaştırmak için kullanılan bir diğer membran ayırma tekniğidir. Osmotik distilasyonda hidrofobik gözenekli membran diskler etanolün bir ayırıcı çözücü ile taşınarak ayrılması sağlanır. Kütle taşınımı etanolün buhar basıncı ile bira ve taşıyıcı sıvının buhar basıncı arasındaki farkla sağlanır. Suyun buhar basıncı her iki tarafta da aynı olduğu zaman taşıyıcı sıvıya su geçişi olmaz. Bira aroma maddelerinin önemli oranda permeat tarafında kaybolması sistemin dezavantajıdır.



Şekil 6. Osmotik distilasyon

Diyaliz tekniğinde bira 20 ile 200 μm çapında kalınlığı 25 μm 'yi aşmayan kapiler borulardan geçirilir. Ters akış olarak da su diyaliz sıvısı olarak geçirilir. Etanol gibi düşük molekül ağırlıklı çözünen maddeler membranı geçerek diyaliz sıvısına geçer. İki taraftaki etanol konsantrasyonu eşitlenene kadar işlem devam eder. Ayrılan alkol su karışımı,

toplanır.



Şekil 7. Pervaporasyon yöntemi

yüzden bira bileşenlerinin konsantrasyonunu düşük tutmak, suyun geçişi için itici kuvveti azaltmak sadece etanol ve bazı aroma bileşenlerinin geçişine izin vermek için permeat tarafında düşük basınçlı su buharı kullanılır. Bu yöntemde iyi kalite alkolsüz biralar üretilmesine karşın pahalıdır ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmamaktadır. Düşük miktarlarda kütle akışı gerektiğinden ve çok fazla miktarda membran alanı gerektirmesi

maliyeti arttırmaktadır. Bunlara ek olarak buharlaştırma ve yoğunlaştırma sistemleri de gerektirdiğinden yüksek maliyetlidir. Tablo 3'te yöntemlerin yatırım ve işletme maliyeti ile bira kalitesi açısından derecelendirilmesi verilmektedir.

Tablo 3. Alkolsüz bira üretim yöntemlerinin değerlendirilmesi

Yöntem	Yatırım Maliyeti	İşletme Maliyeti	Bira Kalitesi
Biyolojik			
Kesilmiş Fermantasyon	*	***	*
Düşük sıcaklıkta fermantasyon	**	**	*
Özel maya suşlarının kullanımı	**	**	*
İmmobilize maya kullanımı	*	**	*
Termal			
Vakum evaporasyon	**	*	*
Vakum Distilasyon	**	*	**
Santrifüjlü evaporasyon	**	**	**
Ekstraksiyon			
CO ₂ ekstraksiyonu	**	**	**
Adsorbsiyon	**	**	***
Membran			
Nanofiltrasyon	**	**	***
Ters osmoz	**	*	**
Osmotik distilasyon	**	***	**
Diyaliz	***	*	*
Pervaporasyon	*	**	***

2.4. Alkolsüz Bira Yöntemlerinin Kalite Üzerine Etkisi

Alkolsüz bira üretiminde karşılaşılan en büyük sorun aroması düşük biralardır. Bira üretim sürecinde aroma maddeleri üretim aşamalarında oluşmakta veya kayba uğramaktadırlar. Bu ana aşamalar (Horacio vd., 2020),

- Malt ve şerbetçiotundan aroma maddelerinin geçişi
- Maltın kavrulması ve kaynatılması sırasında oluşan aroma maddeleri
- Fermantasyon sırasında mayaların oluşturduğu aroma maddeleri
- Paketleme sırasındaki kayıplardır (oksidasyon, ışık gibi)

Birada bulunan çok düşük konsantrasyonlardaki organik bileşenler biranın aromasının oluşmasından sorumludur. Biranın yapısında alkoller, esterler, aldehitler, ketonlar, organik asitler ve fenolik bileşikler bulunmaktadır. Bunların içinde esterler ve alkoller biranın aromasını oluşturan asıl bileşenlerdir. Esterler biranın tatlı ve meyvemsi aroması meydana getirirler. Termal yöntemlerle üretilen alkolsüz biralarda ekmeksi, şıramı ve karamelimsi aromanın oluştuğu belirtilmektedir. Bu amaçla bazı araştırmacılar

aromanın yeniden düzenlemesinde orijinal bira kullanımı ile karıştırılmasını önermektedirler (Andres-Iglesias vd., 2015).

Membran tekniğinin kullanıldığı yöntemlerde dolgunluğu düşük ve aroma açısından zayıf alkolsüz biralar elde edilirken, biyolojik yöntemlerle elde edilen alkolsüz biralarda tatlımsı ve şıramsı bir aroma oluşmaktadır. Termal yöntemlerde ise uygulanan sıcaklığa bağlı olarak aroma bileşenleri zarara uğramaktadır.

Etanol, birada bulunan aroma maddelerin algılanmasına katkı sağlamaktadır. Bütil, amil, izoamil alkoller aromaya çok katkı sağlamamakla beraber ağızda ve midede oluşturdukları hisle bira aromasına katkıda bulunaktadırlar. Alkolsüz biralara çoğu zaman bu aroma maddeleri ve karbondioksit tekrar eklenerek bira kalitesi arttırılmaya çalışılmaktadır. Ancak bu uygulamalar maliyetlidir. Alkolsüz biraların bir diğer sorunu gövdelilik denilen özelliğinin zayıf olmasıdır. Bunu çözmek için de son ürüne %0.3-2.0 arasında gliserol gibi katkı maddeleri eklenebilmektedir (Sohrabvandi vd., 2010).

Alkolsüz biralarda genellikle geriye kalan bileşikler amil alkoller ve 2-feniletanoldür. Bu bileşikler alkolsüz biraya tatlı, meyvemsi ve çiçeksi bir aroma vermektedir. Orijinal biraların karakteristik aromasını 1-butanol, amilalkoller ve etil asetat vermektedir (Andres-Iglesias vd., 2016).

Alkolsüz bira üreticilerinin karşılaştığı en büyük zorluk, alkolsüz biranın organoleptik özelliklerinin normal biraya yakın olmasını ve dolayısıyla tüketiciler tarafından tercih edilmesini sağlamaya çalışmaktır. Bununla beraber alkolsüz bira üretiminde uygulanan yöntemlerden kısıtlı fermantasyon ya da fermantasyonun kesilmesi, fiziksel yöntemlerle alkolün uzaklaştırılması esnasında uçucu aroma bileşenlerinin kaybı organoleptik özelliklerde olumsuz değişimlere neden olmaktadır.

Bu bileşenler arasından etil ve asetat grupları esterlerinin yapısı kolayca bozulabilen ve yüksek uçuculuklarından dolayı en çok kayba uğrayan bileşenlerdir. Bu gruplar mayalardan elde edilen diğer metabolitlerle karşılaştırıldığında düşük eşik değerlerine sahip olmasına rağmen birada aromayı oluşturan en önemli gruplardır. Çok düşük konsantrasyonlarda (1 ppm) bile kolayca tanımlanabilmeleri onları önemli kılar.

Esterler karboksilatların etanol ve yüksek alkoller ile yoğunlaşma reaksiyonu ürünleridir. Bu nedenle kısıtlı fermantasyon yönteminde biranın aroması oluşurken yeterli düzeyde ester oluşmaz. Alkolsüz biraların tüketiciler tarafından bira şırasına benzer bir tadı olduğu algısı bulunmaktadır. Bunun nedeni yüksek konsantrasyondaki 3-metil tiyopropiyonalaldehit (metiyonal) ve diğer aldehitlerdir. Bunun nedeni kısıtlı fermantasyonlarda bu bileşenlerde yeterli düzeyde azalma gerçekleşmemesidir.

Alkolsüz bira üretiminde karşılaşılan bir diğer sorun köpüklenme özelliğinin ve stabilitesinin değişmesidir. Etanol birada köpük stabilitesini sağladığından bu eksiklik gliserol ve şeker alkollerinin ilavesi ile giderilmektedir.

2.5. Alkolsüz Bira Üzerine Yapılan Çalışmalar

Alkolsüz bira üretiminin prensibi alkollü bira üretiminden sonra alkolün uzaklaştırılması veya alkol oranının uzaklaştırmaya gerek duyulmadan yasal sınırlarla belirtilen düzeye kadar mikroorganizmalar tarafından üretilmesine izin verilmesine dayanmaktadır. Alkolü uzaklaştırmak için çeşitli fiziksel uzaklaştırma yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Bu fiziksel işlemler termal ve membran tekniklerini içermektedir. Özel suşlar kullanılarak alkol oranının belli bir seviyede tutulması ise biyolojik yöntemler altında sınıflandırılmaktadır. Ayrıca bu yöntemlerin yanında malt şirasının kompozisyonunun değiştirilmesi ile de alkolsüz bira üretilmektedir. Şıranın mikroorganizmalar tarafından kullanılabilen fermente edilebilir şeker oranı düşürülerek düşük miktarlarda alkol üretimi sağlanmaktadır. Alkolsüz bira ile yapılan çalışmalara bakıldığında termal yöntemlerin, membran tekniklerinin ve özel suşların kullanıldığı görülmektedir.

Vakum evaporasyon ve distilasyon, alkolsüz bira üretimi için kullanılan termal ve fiziksel yöntemlerden biridir. Tek aşamalı vakum distilasyonun alkolsüz bira üretimi için incelendiği bir çalışmada Andres-Iglesias vd. (2015) İspanya ve Almanya’da üretilen alkollü biralardan alkolsüz bira üretmişlerdir. Endüstriyel ölçekli üretimlere benzemesi açısından laboratuvar ölçekli kesikli ve kesiksiz sistemlerin kullanıldığı araştırmacılar tarafından belirtilmektedir. Çalışmalarında laboratuvar ölçekli vakum distilasyon sistemi kullanan araştırmacılar 102 mbar - 50 °C ve 200 mbar - 67°C olmak üzere iki farklı basınç ve su banyosu sıcaklığı kullanarak iki farklı üretim koşulunda üretimler yapmıştır. Su banyosu sıcaklıkları ısı transferini sağlamak amacıyla suyun kaynama noktasının biraz üzerine ayarlanmıştır. 400 mL bira balona alındıktan sonra köpük önleyici eklenerek dönüş hızı 20 rpm’e ayarlanmış ve 15, 30, 45 ve 60. dakikalarda proses durdurularak örnekler alınmıştır. Her bir örnek alımından sonra proses tekrar baştan başlatılmıştır.

Aromadaki değişimi izlemek için tanımlanan bileşiklerden 7 tanesinin biranın aromasından sorumlu olduğu tespit edilerek bu bileşiklerin gaz kromatografi ile miktarları tespit edilmiştir. Beş alkol (1-propanol, 2-metilpropanol, 2-metilbutanol, 3-metilbutanol, 2-feniletanol) ve iki esterin (etil asetat ve izoamil asetat) aromadan sorumlu bileşikler olduğu belirtilmektedir. Sonuç olarak elde edilen bulgulara göre; çoğu aroma maddesi her iki koşulda da son üründe büyük oranda uzaklaşmış ve örnekler arasında bir

fark görülmemiştir. Sadece basınç ve sıcaklık değerleri değiştirilerek aroma maddelerinin kaybının önlenemediği belirtilmektedir. Ayrıca laboratuvar ölçekli yapılan çalışmada biranın maruz kaldığı termal işlem sürelerinin endüstriyel uygulamalara göre çok uzun olmaktadır. Bu nedenle termal stresi azaltacak şekilde yöntemlerin modifiye edilmesi gerektiği vurgulanmaktadır.

Andres-Iglesias vd. (2016) piyasadan temin edilen alkol oranları %4.6 ile %6.5 arasında değişen alkollü biraları, bu biralardan aynı markaların ürettiği alkolsüz biraları ve laboratuvar ölçekli vakum distilasyon sistemiyle 102 ve 200 mbar'da ürettikleri alkolsüz biraları aroma maddeleri açısından karşılaştırmışlardır. Ayrıca laboratuvar ölçekli ürettikleri alkolsüz biralarda üretimin başında, ortasında ve sonunda örnekler olarak değişimleri incelemişlerdir. Aroma profilindeki değişimler için 1-propanol, etil asetat, isobutanol, 3-metil-1-butanol, 2-metil-1-butanol, isoamil asetat ve 2-feniletanol miktarlarını belirlemişlerdir. Yapılan PCA analizi sonuçlarına göre bira örnekleri açık bir şekilde gruplanmıştır. Alkollü biralar içerdiği yüksek oranda isobutanol, 3-metil-1-butanol ve 2-metil-1-butanol ile farklılık göstermiştir. 200 mbar'da üretilen örnekler piyasadan temin edilen alkolsüz biralara benzer konumlanırken 102 mbar'da üretilen örnekler yüksek oranda içerdiği 2-feniletanol ile bu gruptan farklı bir şekilde konumlanmıştır. Laboratuvar ölçekli üretilen alkolsüz biralar kıyaslandığında; 102 mbar'da üretilen örneklerde uçucu bileşenlerin kaybı 200 mbar'da üretilenlere göre daha az olmuştur. Piyasadan temin edilen alkolsüz biralar ile karşılaştırıldığında iki farklı basınç altında üretilen alkolsüz biraların da orijinal biraya göre aroma maddelerindeki kayıplar piyasadaki alkolsüz biralarla benzer bulunmuştur. 200 mbar'da üretilen örnekler piyasadaki alkolsüz biraya aroma açısından daha yakın çıkmıştır. Bu sonuçlara göre; laboratuvar ölçekli üretilen alkolsüz biraların piyasadaki alkolsüz biralara aroma açısından yakın olduğu tespit edilmiştir. Üretim aralarında alınan distilatlar incelendiğinde 102 mbar'da en fazla kayıplar 13.45 ile 19.21'inci dakikalar arasında gerçekleşirken, 200 mbar'da 6.44 ile 14.10'uncu dakikalar arasında gerçekleşmiştir. Bu bilgiler ışığında alkolsüz bira üretiminde termal yöntemler kullanılacaksa sürelerin çok kısa tutulması gerektiği araştırmacılar tarafından önerilmektedir.

Vakum distilasyon yönteminin kullanıldığı bir başka çalışmada 60, 102 ve 200 mbar'da Horacio vd. (2020) tarafından alkolsüz bira üretimi gerçekleştirilmiştir. Basınç değerlerinin dışında bu çalışmada üç farklı üretim yöntemi denenmiştir. İlk olarak vakum distilasyon sonucu alkolsüz bira elde edilmiştir. İkinci olarak üretilen alkolsüz biralar orijinal bira ile karıştırılmıştır. Üçüncü yöntem olarak ise alkolsüz biraya distilatın bir kısmı eklenerek aroma yeniden kazandırılmaya çalışılmıştır. Alkolsüz biraların alkol

oranı $\leq 0.5\%$ olacak şekilde üretilmiştir. Andres-Iglesias vd. (2015) elde ettiği bulgulara benzer şekilde basıncın aroma maddesi kaybına bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu nedenle 200 mbar'da üretim yapmanın enerji tüketimi açısından daha uygun olduğu belirtilmektedir.

Jiang vd. (2017) tarafından kısıtlı fermantasyon ve vakum distilasyon yönteminin kombinasyonu ile üretilen alkolsüz biralarda organoleptik özellikleri düzeltmek amacıyla %4.5 alkollü olgunlaşmış bira alkolsüz biraya son alkol oranı %0.5'ten küçük olacak şekilde eklemiştir. Kısıtlı fermantasyon ile %1 alkol oranına sahip biraların vakum distilasyon yöntemi ile (0.05 – 0.06 MPa, 64- 68 °C) alkolü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen alkolsüz biraların asetaldehit, etilasetat ve etil kaproat gibi biranın aromasını oluşturan ana bileşenler açısından piyasada satılan alkolsüz biralara yakın olduğu tespit edilmiştir. Görünüş ve koku açısından herhangi bir anormalliğe rastlanılmamıştır.

Labrado vd. (2020) çalışmalarında İspanya ve farklı ülkelerde satışa sunulan %4.6-5.5 oranında alkol içeren biralardan vakum distilasyon ile alkolsüz bira üretimi gerçekleştirmişlerdir. Alkollü biraların aromasını oluşturan ana bileşenleri belirlemenin yanı sıra alkolsüz biralar ile vakum distilasyon işlemi sonucu elde edilen distilatları ve alkollü biraları aroma profili açısından kıyaslamayı amaçlamışlardır. Alkolsüz bira üretimi için kullandıkları vakum distilasyon sistemini biracılık endüstrisinin kullandığı şartlara göre ayarlamışlardır. Bu amaç için kullandıkları sıcaklık ve basınç değerleri 67 °C ve 200 mbar olarak belirtilmektedir. Çalışma sonucunda elde edilen aroma profili sonuçlarına göre laboratuvar ve endüstriyel ölçekli üretimlerin benzer olduğu söylenmektedir. Çalışmalarının sonucuna göre vakum distilasyon yöntemiyle etanolün uzaklaşmasının mümkün olduğu ayrıca aromayı oluşturan bileşenlerden bazılarının da alkolsüz birada bulunduğu belirtilmektedir.

Fiziksel yöntemlerden biri olan membran teknikleri de çok sayıda araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bunlardan biri olan ters-osmoz yöntemi Catarino vd. (2007) tarafından alkolsüz bira üretimi için kullanılmıştır. Alkolün uzaklaştırılmasında ($<0.5\%$) sıklıkla kullanılan selüloz asetat membran tercih edilmiştir. Bu membran su ve etanolün geçişine izin verirken protein, polifenol, şeker, acılık ve renk veren maddeler gibi büyük moleküllerin geçişine izin vermemektedir. %5.5 alkol içeren biralar denemeler için kullanılırken 9 aroma maddesinin (etanol, propanol, izobutanol, izoamil alkol, etil asetat, izoamil asetat, asetaldehit ve dimetil sülfid) değişimi incelenmiştir. Araştırma sonucunda ters-osmoz ile aroma maddeleri açısından zengin, alkol oranı $<0.5\%$ olan alkolsüz biralar elde edilmiştir. Ters-osmozun kullanıldığı bir başka çalışmada Alcantara vd. (2016) %6.6 alkol içeren sert (siyah) biralardan alkolü uzaklaştırmışlardır. Alkollü ve alkolsüz biraları

renk, acılık, pH, fenolik maddeler, antioksidan kapasiteleri açısından karşılaştırmışlardır ve alkolsüz bira üretiminde ters-osmozun kullanılabileceğini belirtmektedirler.

Bir başka membran tekniklerinden olan ileri-osmoz da alkolsüz bira üretiminde Ambrosi vd. (2020) tarafından incelenmiştir. %5 alkol içeren ticari biralar alkolsüz bira ($<0.5\%$) üretimi için kullanılmıştır. İleri-osmoz yönteminin alkolsüz bira üretiminde kullanılmasının mümkün olduğunu belirten araştırmacılar aroma maddelerindeki kayıpların yüksek olduğunu belirtmektedirler.

Osmotik distilasyon alkolü uzaklaştırmak için kullanılan bir diğer membran ayırma tekniklerindendir. Osmotik distilasyonda hidrofobik gözenekli membran diskler etanolün bir ayırıcı çözücü ile taşınarak ayrılması sağlanır. Kütle taşınımı etanolün buhar basıncı ile bira ve taşıyıcı sıvının buhar basıncı arasındaki farkla sağlanır. De Francesco vd. (2015) yarı endüstriyel ölçekte osmotik distilasyon ünitesini laboratuvar ölçekli alkolsüz bira üretimi için çalışmalarında kullanarak, işlemin biranın organoleptik özellikleri üzerine etkisi incelemişlerdir. Üretilen alkolsüz biralarda etanol ve yüksek alkollerin işlem sonrası uzaklaşması sonucu gövdeliliğin azaldığı gözlemlenmiştir. Şerbetçi otu aroması ve acılık açısından alkollü ve alkolsüz biralar arasında fark olmadığı belirtilmektedir. Osmotik distilasyonun biradan alkolü uzaklaştırmak için kullanılabileceğini belirten araştırmacılar, alkol uzaklaşma hızının yavaş olduğunu da vurgulamaktadır. Bir başka çalışmada De Francesco vd. (2021) ticari olarak satışa sunulan dört farklı biradan osmotik distilasyon yöntemiyle alkolsüz bira elde ederek aroma açısından kıyaslamışlardır. Aromayı oluşturan uçucu bileşiklerin membrandan geçerek biradan ayırma çözeltine geçtiği görülmüştür. Etanol ve yüksek alkollerin uzaklaşması sonucu gövdeliliğin azaldığı belirtilmektedir.

Loredena vd. (2018) membran materyali olarak polipropilen kullandıkları osmotik distilasyon sistemini alkolsüz bira üretimi için kullanmışlardır. Çalışmalarında osmotik distilasyon sisteminin toplam fenolik madde, antioksidan aktivite ve aroma maddeleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bira örneklerinin toplam fenolik madde ve antioksidan kapasite açısından istatistiksel olarak aralarında fark olmadığı görülürken, gövdelilik ve aroma açısından farklılıklar tespit edilmiştir.

Osmotik distilasyonun alkolsüz bira üretiminde kullanılabilirliğinin incelendiği bir başka çalışmada Russo vd. (2013) işlem esnasında örneklerin kimyasal ve fiziksel özelliklerindeki değişimlerini inceleyerek alkolsüz bira ve normal biralar arasındaki farkları gözlemlenmişlerdir. Renk, pH, antioksidan aktivite, toplam fenolik madde açısından istatistiksel olarak örnekler arasında bir fark tespit etmemişlerdir. Çalışmaları

sonucunda osmotik distilasyon tekniğinin alkolsüz bira üretimine uygun olduğu belirtilmektedir.

Petrucci vd. (2021) çalışmalarında farklı malt kompozisyonlarına sahip düşük alkollü biraların üretiminde kullanılan osmotik distilasyon tekniğinin biranın fenolik madde ve antioksidan kapasite özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Osmotik distilasyon ile biraların alkol oranı %1.2 (v/v)'nin altına düşürülmüştür. Elde edilen bulgulara göre alkollü ve düşük alkollü biraların fenolik madde ve antioksidan kapasite özellikleri benzer bulunmuştur. Aroma profili yönünden de incelemenin yapıldığı çalışmada düşük alkollü biralarda aromayı oluşturan alkollerin 5-10 kat arasında azaldığı belirtilmektedir.

Liguori vd. (2015) çalışmalarında düşük alkollü butik biraların kalitesini arttırmak amacıyla dealkolizasyon tekniği olarak osmotik distilasyon tekniği olarak da adlandırılan evaporatif pertraksiyon yöntemini incelemişlerdir. Alkol oranı %4.3 olan butik birayı %1.2'nin altına düşürülmesinin amaçlandığı çalışmada tutucu çözelti olarak su yerine karbondioksitli hidroalkolik çözeltiyi kullanmışlardır. Biranın ağız hissi ve gövdeliliğini iyileştirmek amacıyla alkolsüz biraya işlem sonunda maltodekstrin ilavesi yapılmıştır. Ayrıca biralar renk, acılık, polifenol içeriği, antioksidan kapasite ve aroma açısından karşılaştırılarak işlemin etkisi incelenmiştir. Dealkolizasyon işleminin renk, acılık, antioksidan kapasite üzerine olumsuz etkisinin görülmemesinin yanında maltodekstrin ilavesi ile alkolsüz biranın viskozitesinin de orijinal biraya yakın olması sağlanmıştır. Aroma profili açısından ise yüksek alkollerde %74, esterlerde %91, aldehytlerde %59 ve ketonlarda %24'lük bir azalma gerçekleşmiştir.

Membran tekniklerinin kullanıldığı bir başka çalışmada Purwasasmita vd. (2015) gözeneksiz poliamid membran kullanarak membran distilasyon yöntemiyle %5 alkol içeren ticari olarak satılan biraların alkol oranını %2.5'e düşürmüşlerdir. Bu işlem için 6 saat gibi uzun işlem sürelerine gerek duyulmuştur. Alkol ve su membrandan geçerek ayrılırken alkolü düşürülmüş bira tekrar besleme tankına alınarak işlemler devam etmiştir. Aroma yönünden inceleme yapılmayan çalışmada membran distilasyon tekniğinin biranın alkolünü düşürmek için kullanılabileceği ifade edilmektedir.

Pervaporasyon, içeceklerden alkolün uzaklaştırılmasında kullanılan nispeten yeni bir yöntem olup membran ayırma tekniklerindendir. Bu yöntemde ürün yarı geçirgen yoğun polimerik membrana temas ettirilerek uçucu bileşenlerin permeat tarafına geçişi sağlanır. Membranın alt tarafındaki akışta vakum uygulanarak evaporasyona maruz bırakılır. Pervaporasyondan meyve sularında, esansiyel yağlarda, çay, kahve, şarap ve birada aroma maddelerinin geri kazanımında yararlanılmaktadır.

Biradan aroma maddelerinin geri kazanımı ve dealkolizasyonu amacıyla pervaporasyon tekniğinin kullanıldığı bir çalışmada Alves vd. (2020) alkolsüz bira üretimi için uygun işlem şartlarını belirlemişlerdir. Ayrıca işlemin uçucu aroma bileşenlerinden etilasetat, izoamil alkol ve izoamil asetat üzerine olan etkisi incelenmiştir. PDMS (polydimethylsiloxane) membranın kullanıldığı işlemin ilk basamağında aroma maddelerinin geri kazanımı yapılmıştır. İkinci işlem basamağında ise biradan etanolün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Alkolü uzaklaştırılan biraya işlemin ilk basamağında uçucu aroma bileşenlerce zengin permeat eklenerek aroma geri kazandırılmaya çalışılmıştır.

del Olmo vd. (2014) çalışmalarında pervaporasyon tekniğinden, geri kazanılan aromayı alkolsüz biranın kalitesini iyileştirmek için yararlanmışlardır. Yapılan duyu analizlerde aroması zenginleştirilmiş biralar panelistlerin çoğu tarafından beğenilmiştir. Araştırmacılar pervaporasyon ile geri kazanılan aroma maddelerinin alkolsüz biraya tekrar eklenmesiyle tüketici açısından daha cazip hale geleceğini vurgulamaktadır.

Catarino ve Mendes (2011) çalışmalarında orijinal biranın aroma bileşenlerini pervaporasyon sonucu geri kazanımını sağlamıştır. Polyocylmethyilsilohexane/polyetherimide (POMS/PEI) kompozit membranı çalışmalarında kullanmışlardır. Aroması alınmış biradan alkolü uzaklaştırılmak için endüstriyel santrifüjlü konik kolon distilasyon ünitesinden yararlanılmıştır. Alkol oranı bu aşama %0.5'in altına düşürülmüştür. Alkolü uzaklaştırılan bira pervaporasyon ile tutulan aroma maddeleri ile orijinal bira aromasına sahip olması için tekrar karıştırılmıştır. Bu yöntem ile orijinal bira aromasına yakın alkolüz biralar elde edilmiştir.

Alkolsüz bira yöntemlerinden biri de fermentasyon sırasında etanol oluşmasını önlemek, yavaşlatmak veya yasal sınırlara kadar etanol üretimine izin verilmesidir. Bu amaçla özel suşların kullanımı yaygın bir yöntemdir. Ayrıca bu yöntemler bira üreticilerine ek yatırım maliyeti gerektirmezler. Normal bira üretim prosesinde kullanılan ekipmanlar ile alkolsüz bira üretilmektedir.

Sohrabvandi vd. (2009) alkolsüz bira üretiminde *Saccharomyces rouxii* suşlarının biradaki alkolü azaltmak için kullanımını araştırmışlardır. Şıra öncelikle *Saccharomyces cerevisiae* 70424 suşu ile 48 saat fermente edildikten sonra termal inaktivasyonu sağlanarak fermentasyon durdurulmuştur. Daha sonra iki farklı *S. rouxii* (DSM 2535 ve DSM 2531) suşu kullanılarak her bir suş için 12°C ve 24°C'de ikinci fermentasyon gerçekleştirilmiştir. Alkol oluşumu ve uzaklaşmasının izlenmesinin yanında araştırmacılar fermentasyon sonunda asetaldehit, diasetil ve 2,3 pentandion değişimlerini inceleyerek aroma üzerindeki etkileri de incelemişlerdir. Bu bileşikler şıraması ve yağmsı aromadan sorumlu olduklarından aroma üzerine olumsuz etkileri bulunmaktadır. En hızlı

alkol düşüşü (%1.56'dan %0.36'ya) 24°C'de *S. rouxii* DSM 2535 ile yapılan denemede elde edilmiştir. Daha soğuk şartlarda üretilen biralarda oldukça uçucu ve kaynama noktası 21°C olan asetaldehit miktarının yüksek bulunduğu tespit edilmiştir. 24°C'de gerçekleşen fermantasyonda ise asetaldehit kendiliğinden uzaklaşmıştır.

Dört farklı *Saccharomyces* suşunun (*S. rouxii* 70531, *S. rouxii* 70535, *S. ludwigii* 3447, *S. cerevisiae* 70424) alkolsüz bira üretimi için kullanıldığı bir çalışmada Sohrabvandi vd. (2015) suşların alkolsüz bira üretimindeki kalite üzerine etkisini incelemişlerdir. Kalite açısından suşların pH, köpük oluşturma ve CO₂ konsantrasyonu üzerine etkisi göz önüne alınmıştır. Sonuçlara göre *S. cerevisiae* 70424 ile üretilen alkolsüz birada pH düşüşünün daha fazla olduğu görülürken tüketici tercihi açısından önemli olan CO₂ ve köpük oluşturma kapasitesinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Lehnert vd. (2009) alkolsüz bira (%0.5 v/v) üretimi için laboratuvar ölçekli kesiksiz sistemde üretim şartlarının optimizasyonu üzerine yaptıkları çalışmada etanol, yüksek alkoller ve ester oluşumu ile aldehitlerdeki düşüşü tespit etmişlerdir. Fermantasyon için *S. pastaorius* (*carlsbergensis*) suşları kullandığı çalışmada üretilen alkolsüz biralara, kesikli sistemle üretilen biralara ve ticari olarak satışa sunulan alkolsüz biralara kalite açısından karşılaştırılmıştır. Kesiksiz sistem ile üretilen alkolsüz biralara aroma açısından ticari olarak satışa sunulanlara yakın olmasının yanında sistemin kısa fermantasyon sürelerine ihtiyaç duyması ve düşük yatırım maliyeti gerektirmesinden dolayı ön plana çıktığı belirtilmektedir.

Son yıllarda biracılık endüstrisinde *Saccharomyces* 'ten farklı türlerin kullanım potansiyelleri araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Bellut vd. (2019) bunlardan biri olan *Lachancea fermentati* KBI 12.1 suşunun alkolsüz bira üretiminde kullanım olanaklarını incelemişlerdir. Karşılaştırma için üretimlerinde *S. cerevisiae* WLP001 suşundan yararlanmışlardır. *L. fermentati* KBI 12.1 suşunun fermantasyon sırasında maltozu harcamadığı ve üretilen alkolsüz biralara ekşi ve meyvemsi karakterde olduğu görülmüştür. Ayrıca yüksek oranda gliserol üretmesinin pozitif bir etki olduğunu belirten araştırmacılar alkolsüz ve düşük alkollü biralarda görülen düşük gövdelilik sorunu için yararlı olabileceğini belirtmektedirler. Sonuç olarak araştırmacılar *L. fermentati* KBI 12.1 suşunun alkolsüz ve düşük alkollü bira üretiminde kullanılabilirliğinin ümit verici olduğunu söylemektedir.

Vastik vd. (2020) alkolsüz bira üretiminde *Saccharomyces ludwigii*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Lachancea fermentati* ve *Pichia*, *Saccharomyces cerevisiae* W303-1A G418 ile *Saccharomyces eubayanus* suşlarını kullanarak ürettikleri alkolsüz biralara renk, pH gibi özelliklerinin yanında aroma profilini incelemişlerdir.

Elde edilen sonuçlara göre geleneksel mayaların haricinde kullanılan suşların da alkolsüz ve düşük alkollü bira üretiminde kullanımının uygun olduğu belirtilmektedir.

Özel suşların kullanımının yanında bir diğer biyolojik yöntem de fermente edilecek şıranın alkolsüz bira üretimine uygun olarak ayarlanmasıdır. Şıranın kompozisyonun değiştirilerek alkolsüz bira üretimini amaçlayan bir çalışmada Petelkov vd. (2020) çimlendirilmiş arpa yerine farklı oranlarda çimlendirilmemiş arpa kullanmışlardır. Fermantasyon için *Saccharomyces cerevisiae* S-33'ten yararlanıldığı çalışmada elde edilen sonuçlara göre %20 oranında çimlendirilmemiş arpa kullanımının şırada fermente edilebilir şeker oranını %51.33 oranına indirdiği ve dolayısıyla bu şartların düşük alkollü ve alkolsüz bira üretimine olanak sağladığı belirtilmektedir.

2.6. Ohmik Isıtma

Ohmik ısıtma elektrotlar arasına yerleştirilen üründen elektrik akımı geçirilmesiyle yapılan bir ısıtma yöntemidir. Ohmik ısıtmada enerji doğrudan ürüne aktarılacak şekilde dağılmaktadır. Elektrik iletkenliği etkili bir ohmik ısıtma için önemli bir parametredir. Ohmik ısıtmanın haşlama, evaporasyon, dehidrasyon, fermantasyon, sterilizasyon, pastörizasyon ve ısıtma gibi birçok alanda kullanma potansiyeli mevcuttur (Knirsch vd., 2010). Ohmik ısıtma gıdanın hızlıca ısınmasını sağlayarak rengin ve besinsel değerlerinin korunmasını da sağlamaktadır. Fakat başlangıç yatırım maliyetlerinin fazla olması ile yağlı ürünlerde kullanım kısıtlılığı gibi eksiklikleri bulunmaktadır.

Teknolojinin gelişmesine bağlı olarak ısıtma teknolojisinde de ohmik ısıtma, dielektrik ısıtma (mikrodalga, radyo frekans) ve indüksiyon ısıtma gibi gelişmeler yaşanmıştır. Tüm bu metotların avantajı direkt gıdanın içinde enerjinin oluşması ile etki etmesidir. Bu yöntemler ısıtma teknolojisinde yeni yöntemler olarak adlandırılmaktadır.

Ohmik ısıtmada üzerinden elektrik akımı geçirilen ürün elektriğe direnç göstererek ısınmaktadır. Ohmik ısıtmada mikrodalga ve indüksiyon ısıtmadan farklı olarak gıdaya temas eden elektrotlar kullanılmaktadır. Ohmik ısıtmada uygulanabilen frekans aralığının mikrodalga ve radyo frekansa göre daha az olması ve uygulanacak dalga biçiminde herhangi bir kısıtlama olmaması (genellikle sinüzoidal kullanılır) yönleri ile diğerlerinden ayrılmaktadır. Ohmik ısıtmanın ilk başarılı uygulaması 1900'lerin başında sütün pastörizasyonunda kullanılmasıdır. Ancak yüksek yatırım maliyetleri ile inert elektrotların tedariki gibi dezavantajlarından dolayı fazla bir gelişme gösterememiştir (Kaur ve Singh, 2016).

Ohmik ısıtmayı etkileyen faktörler elektrik iletkenliği, alan şiddeti, partikül boyutu, partikül konsantrasyonu, iyonik konsantrasyon ve elektrot malzemesi olup en önemlisi

elektrik iletkenliğidir. Elektrik iletkenliği köpürme başladığı anda ve çözünen maddelerin konsantrasyonu artıp iyon hareketi zorlandığında azalmaya başlamaktadır.

Ohmik ısıtma sistemi esas olarak ısıtma hücresi, elektrotlar, datalogger, alternatif akım güç kaynağı, voltaj kontrol ünitesi ve termokapılardan oluşur. Elektrot olarak çeşitli metaller kullanılabilir. Titanyum ve paslanmaz çelik sıklıkla kullanılan elektrot çeşitlerindendir (Salari ve Jafari, 2020).

Son yıllarda çeşitli alanlarda ohmik ısıtma sistemleri kullanılmaktadır. Mikroorganizma ve enzim inaktivasyonu, ekstraksiyon hızını artırma gibi konular araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Geleneksel ısı işlemlerin en çok kullanıldığı alan olan meyve ve sebze ürünlerinde kaliteyi arttırmak amacıyla alternatif işleme yöntemlerine gerek duyulmaktadır. Bunlardan biri olan ohmik haşlamanın geleneksel haşlama yöntemi yerine kullanılabileceği yapılan çalışmalarla desteklenmiştir.

Ohmik ısıtma avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir;

- Isı transfer yüzeyine ihtiyaç duyulmaması ve sürekli olması
- Hızlı ve homojen bir ısı dağılımı
- Viskozitesi değişen ürünler için ideal olması
- Geleneksel ısıtma yöntemlerine göre kirliliği azaltması
- Kontrolünün kolay, bakım maliyetlerinin az olması
- Çevre dostu olması
- Ürünün renk ve besinsel değerlerini iyi şekilde muhafaza etmesi
- Temizlik gereksiniminin az olması
- Partiküllü ve sıvı-partikül karışımı gıdalara kullanılabilmesi
- Yanmadan dolayı oluşacak riskin az olması
- Yüksek enerji verimliliği

Bu gibi avantajlarının yanında ohmik sisteminin kullanımını kısıtlayan dezavantajları da mevcuttur. Yatırım ve işletim giderleri açısından geleneksel yöntemlere göre kıyaslandığında daha maliyetlidir. Su ve tuzun eksikliğinden dolayı yağlı ürünlerde kullanımı etkin değildir. Ayrıca ohmik ısıtmada en sık karşılaşılan problem elektrotlarda oluşan birikim ve korozyondur. Yüksek frekanslarda (yaklaşık 10 kHz) çalışılmasının korozyonu önleyebileceği belirtilmektedir.

Ohmik ısıtmanın biyoaktif bileşenler üzerine etkisinin incelendiği bir derlemede C vitamini üzerine olan etkilerinin araştırmacılar tarafından farklı sonuçlarla karşılaştığı belirtilmektedir. C vitamini kaybı açısından düşük voltaj gradientlerinin konvansiyonel ısıtma yöntemi ile benzer sonuçlar verirken voltajın artmasının C vitamini kaybını arttırdığı belirtilmektedir. Bunun nedeninin oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar olduğu

düşünülmektedir. Suyun elektrolizi sonucu oksijen konsantrasyonunun artması C vitamini oksidasyonunu hızlandırmaktadır. Konvansiyonel yöntem ile ohmik ısıtma arasında C vitamini kaybı açısından bir fark görülmediği gibi ohmik ısıtmanın daha avantajlı olduğunu bildiren araştırmacılar da mevcuttur. Benzer durum araştırmacılar tarafından fenolik bileşikler için de tespit edilmiştir. Elektrokimyasal reaksiyonların biyoaktif bileşiklerin yıkımı üzerine etkisi henüz tam olarak kanıtlanmamıştır. Uygulanan gerilimin, elektrik iletkenliği gibi değişkenlerin bu reaksiyonlar üzerine etkisi ile ilgili bilgiler yeterli düzeyde değildir (Salari ve Jafari, 2020).

Ohmik sistemlerin ticari işletmelerde kullanım alanı bulduğu yerler mevcuttur. Meyvelerin kabuğundan ayrılması işlemi bunlardan biri olup saatte 3 ile 6 ton arasında işleme kapasitesine sahip sistemler mevcuttur. Bu yöntem ile geleneksel kabuk soyma işleminde kullanılan sudkostiğin kullanılmaması çevreye olan zararı azaltmaktadır. Bir diğer uygulama alanı olarak sıvı yumurtanın raf ömrünün uzatılması amacıyla pastörizasyon işleminde ohmik ısıtmadan yararlanılmaktadır. Kapağı kapalı bir şekilde ağır ateşte pişirilen ürün tiplerinde de başarılı şekilde kullanımı gerçekleştirilmiştir. Herhangi bir kontaminasyonun görülmediği bu ürünler 3 yıla kadar iyi bir şekilde muhafaza edilmiştir. Ayrıca gelişmelerle birlikte sebze püreleri ve çorbalar gibi farklı ürünlerde kullanımı ile ohmik ısıtma uygulamalarının genişleyeceği belirtilmektedir (Varghese vd., 2014).

2.7. Ohmik Isıtma Destekli Sistem Üzerine Yapılan Çalışmalar

Ohmik destekli sistemler pastörizasyon, haşlama, çözündürme gibi uygulamalarda kullanılabildiği gibi son zamanlarda evaporasyon sistemlerinde kullanımı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Bu tez kapsamında; vakum altında distilasyon işlemi uygulandığından ve yazarın bilgisi dahilinde alkolsüz bira üretiminde daha önce kullanılmadığından dolayı benzerlik açısından meyve sularında evaporasyon işleminde ohmik sistemin kullanımı ile ilgili çalışmalar incelenmiştir. Çoğunlukla atmosferik koşullarda gerçekleştirilen ohmik evaporasyon işleminin az sayıda araştırmacı tarafından vakum altında da gerçekleştirdiği incelenen çalışmalarda görülmüştür.

Sabancı ve Icier (2017) vişne suyunu vakum altında (580 mm-Hg) ohmik destekli sistemle 10-14 V/cm arası voltaj gradienti uygulayarak konsantre etmişlerdir. Ohmik destekli sistemin konvansiyonel vakum evaporasyona göre işlem sürelerini kısalttığı görülmüştür. Toplam fenolik madde ve toplam monomerik antosiyanin içeriklerindeki kaybın ohmik destekli sistemde vakum evaporasyon yöntemine göre daha az olduğu görülmüştür. Ayrıca voltaj gradienti arttıkça toplam fenolik madde ve toplam monomerik

antosiyenin içeriğinin arttığı tespit edilmiştir (Sabanci ve Icier, 2019). Enerji verimliliği açısından da karşılaştırılmanın yapıldığı bir başka çalışmada ohmik destekli sistemin vakum evaporasyon yöntemine göre daha az enerji harcadığı voltaj gradienti arttıkça da enerji tüketiminin azaldığı belirlenmiştir (Sabanci ve Icier, 2020). Vişne suyu üzerine yapılan bir başka çalışmada vakum uygulanmamış olup ohmik destekli sistem ve geleneksel ısıtma yöntemi uygulanarak konsantrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ohmik destekli sistemde ısınma hızının geleneksel yöntemle göre 10 kat hızlı olduğu rapor edilmektedir. Geleneksel yöntem uygulanan vişne sularındaki renk değişiminin ohmik sisteme göre daha fazla olduğu da belirtilmektedir (Norouzi vd., 2021).

Darvishi vd. (2020a) çalışmalarında üzüm suyunu ohmik sistem ve geleneksel yöntem kullanarak konsantre etmişlerdir. Antioksidan aktivite açısından ohmik sistem kullanılan örneklerin geleneksel yöntemle göre daha yüksek çıktığı ve voltaj gradientindeki artışın antioksidan aktivite üzerinde pozitif etkisinin bulunduğu rapor edilmektedir. Fenolik içerik açısından yöntemler arasında istatistiksel olarak bir fark bulunmadığı belirtilirken ohmik destekli sistemin işlem sürelerini geleneksel yöntemle göre 2.4 – 7.2 kat azalttığı ve enerji verimliliğini 6.3 kat arttırdığı görülmüştür. Sabanci (2021) de üzüm suyunun evaporasyonunda ohmik sistem kullanmış ve enerji verimliliğinin ortalama %80 olduğunu tespit etmiştir. Tunc vd. (2022) ohmik destekli sistemi vakum altında üzüm pekmezi üretiminde kullanmışlardır. Sonuçlara göre pekmez üretiminde ohmik destekli sistemin geleneksel yöntemlere alternatif olarak kullanılabileceği belirtilmektedir. Hidroksimetilfurfural içeriği bakımından yöntemler arasında bir fark görülmezken voltaj gradienti arttıkça enerji verimliliğinin arttığı görülmüştür.

Hwang vd. (2022) farklı voltaj gradientleri kullanarak (15, 20, 25 ve 30 V/cm) ohmik destekli sistemde vakum altında (27 kPa) ve atmosferik koşullarda konsantrasyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Vakum uygulamasının işlem sürelerini kısalttığını belirten araştırmacılar ohmik sistemin meyve suyu konsantre etme işlemlerinde katma değer yaratma potansiyeli bulunduğunu vurgulamaktadır. Portakal suyu üzerine yapılan bir başka çalışmada Sabanci ve Icier (2022) ohmik destekli sistemde sabit voltaj gradienti altında (13 V/cm) farklı basınçlar uygulayarak (101.32, 58, 39 ve 25 kPa) evaporasyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Artan evaporasyon sıcaklığının evaporasyon hızı ve enerji verimliliği üzerinde pozitif bir etkisinin olduğu görülmüştür.

Cokgezme vd. (2017) tarafından nar suyunun ohmik destekli sistemde (7.5, 10 ve 12.5 V/cm) ve vakum altında yapılan evaporasyon işlemi ile vakum evaporasyon yöntemi karşılaştırılarak performans analizi gerçekleştirilmiştir. Enerji verimliliği açısından

yukarıda incelenen çalışmalara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ohmik destekli sistemin enerji verimliliği açısından vakum evaporasyon yöntemine göre daha avantajlı olduğu ve voltaj gradienti arttıkça enerji verimliliğinin arttığı görülmüştür. Aynı şartlarda nar suyu üzerine yapılan bir başka çalışmada renk, toplam fenolik madde, toplam monomerik antosiyanin ve antioksidan aktivite bakımından yapılan incelemede ohmik destekli sistemin vakum evaporasyon sistemine göre daha çok etkilendiği tespit edilmiştir (Sabanci vd., 2018).

Karakavuk vd. (2022) ohmik evaporasyon süresince elma suyunun elektriksel iletkenliğinin ve biyoaktif kalitesindeki değişimi incelemişlerdir. Voltaj gradienti arttıkça işlem sürelerinin kısaldığını tespit eden araştırmacılar ohmik destekli sistemde fenolik madde, hidrosimetil furfural ve DPPH radikal süpürme aktivitesi yönünden voltaj gradientinin etkisini incelerken geleneksel yöntemle de karşılaştırmışlardır. Ohmik destekli sistemin işlem sürelerini kısaltmasından dolayı fenolik madde içeriğini geleneksel yöntemle göre daha iyi korunduğu belirtilmektedir.

Bir başka çalışmada koruk suyunun ohmik sistem ile konsantrasyonu işleminde 13-19 V/cm arası değişen voltaj gradientleri uygulanmıştır. Voltaj gradienti arttıkça proses etkinliğinin arttığı daha önceki çalışmalarda da tespit edildiği gibi bu çalışma da görülmüştür (Cevik, 2021).

Ahududu suyu da ohmik ısıtma ile evaporasyonu gerçekleştirilen bir başka gıda ürünüdür. Bu ürün üzerine yapılan çalışmada da benzer şekilde ohmik ısıtmanın konvansiyonel sisteme göre enerji tüketimi açısından 4.6-5.3 kat daha az enerji harcadığı tespit edilmiştir. Ayrıca ohmik ısıtma sisteminde toplam fenolik madde içeriği konvansiyonel sisteme göre 3 – 4.5 kata daha yüksek tespit edilirken yüksek voltaj gradientinin pH ve toplam fenolik madde içeriğinde daha az değişimine neden olduğu görülmüştür (Darvishi vd., 2020b).

Ohmik ısıtma ile kivi suyunun konsantrasyonu üzerine yapılan bir başka çalışmada atmosferik basınç ve vakum altında gerçekleştirilen işlemlerde basıncın etkisi incelenmiştir. İki farklı basınç altında da toplam fenolik madde içeriğinin voltaj gradienti arttıkça azaldığı görülmüştür. Antioksidan kapasite ve askorbik asit içeriği bakımından ise vakum altında gerçekleştirilen işlemlerin atmosferik basınçta gerçekleştirilen işlemlere oranla daha iyi korunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca işlem süreleri bakımından aynı voltaj gradientinde vakum altında gerçekleştirilen işlemlerin atmosferik basınçta gerçekleştirilen işlemlere göre daha uzun olduğu belirtilmektedir. Enerji verimliliği açısından ise atmosferik basınçta gerçekleştirilen işlemlerin vakum altında gerçekleştirilenlere göre daha düşük olduğu rapor edilmektedir (Darvishi vd., 2021).

Yukarıda incelenen çalışmalara ek olarak etanol distilasyonu üzerine yapılmış az sayıda çalışma da mevcuttur. Gavahian vd. (2016a) etanol distilasyonunun maliyetli bir işlem olduğunu belirtirken çalışmalarında ohmik destekli sistem ile hidrodistilasyonu geleneksel hidrodistilasyon sistemi ile karşılaştırmışlardır. Sonuçların gösterdiğine göre ohmik destekli sistem enerji tüketimi açısından geleneksel yöntemle göre %33 daha avantajlı bulunurken işlem sürelerini de kısaltmıştır. Ayrıca araştırmacılar ohmik destekli sistemin proses kontrolünün daha hızlı olduğunu belirtirken saniyeler içinde sistemi durdurabildiklerini rapor etmektedir. Geleneksel yöntemle göre daha az istenmeyen distilatın toplandığı da görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre ohmik destekli sistemin daha az maliyetli ve çevre dostu bir işlem olma potansiyeli bulunmaktadır. Gavahian vd. (2016b) bir başka çalışmada ohmik destekli hidrodistilasyon sistemi ile %13 alkol içeren mısır birasından konsantre etanol elde etmişlerdir. Geleneksel yöntemle karşılaştırma yapılan çalışmada gerekli enerjinin ohmik destekli sistemde %77 daha az olduğu tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Hammadde

Çalışmada malt ekstraktı (Pilsner, Muntons Plc Cedar Maltings Stowmarket, Suffolk, UK) ve maya (*Saccharomyces cerevisiae*) kullanılmıştır. Malt ekstraktı üretici tarafından belirlenen oranda su ile karıştırılarak maya ile 20°C’de fermente edilmiştir. Bunun için özel üretilmiş, hava almayan, sıcaklık değerleri izlenebilen fermantasyon tankı (SAIER Verpackungstechnik GmbH&Co. KG, Alpirsbach, Germany) (Şekil 8) kullanılmıştır. Fermantasyon bitiminde şişelenen örnekler (Şekil 9) kullanıma hazır halde +4°C’de saklanmıştır. Alkolsüz bira üretiminden önce biralar açıldıktan sonra behere alınarak 5 dakika boyunca ultrasonik banyo yardımıyla gazın çıkması sağlanmıştır. 5 dakika sonra oluşan köpük alındıktan sonra tekrar 5 dakika ultrasonik banyoda bekletilip kalan gaz da uzaklaştırılmıştır (Krebs vd., 2019). Ayrıca köpürmeyi önlemek adına işlem öncesi 1-2 damla antifoam eklenmiştir. Her bir deneme için 200 ml bira örnek hücrelerine yerleştirilmiştir. Alkolün uzaklaşma davranışını izlemek için işlem aralarında örnekler alındıktan sonra tekrar 200 mL örnek konularak işlemler baştan başlatılmıştır. İşlem sonrası alkolsüz biralar saf su ile 200 mL’ye tamamlanarak analizler için -18°C’de dondurucuda saklanmıştır. Üretimler en az 3 tekerrür olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8. Fermantasyon tankı



Şekil 9. Şişelenmiş alkollü biralar

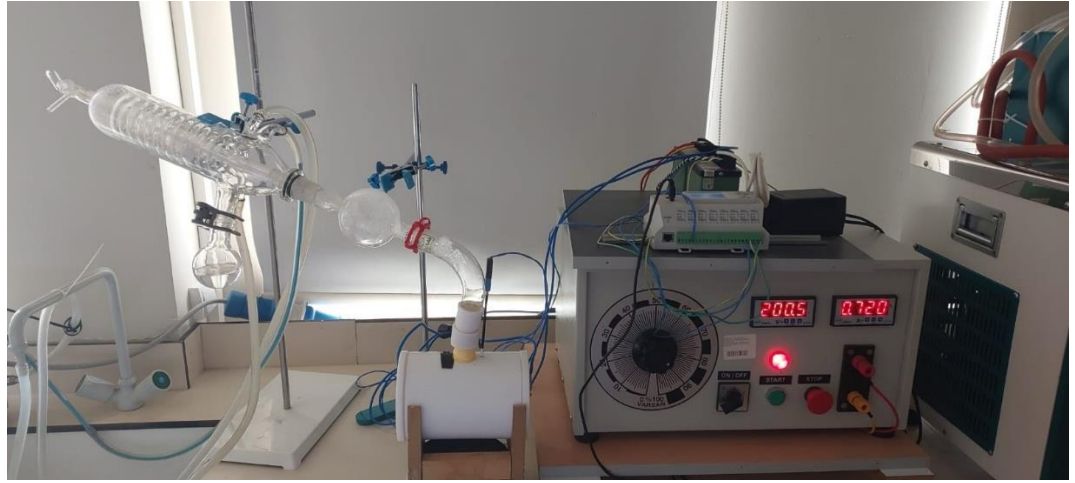
3.2. Alkolsüz Bira Üretim Yöntemleri

3.2.1 Ohmik Isıtma Destekli Vakum Distilasyon Sistemi (ODVD)

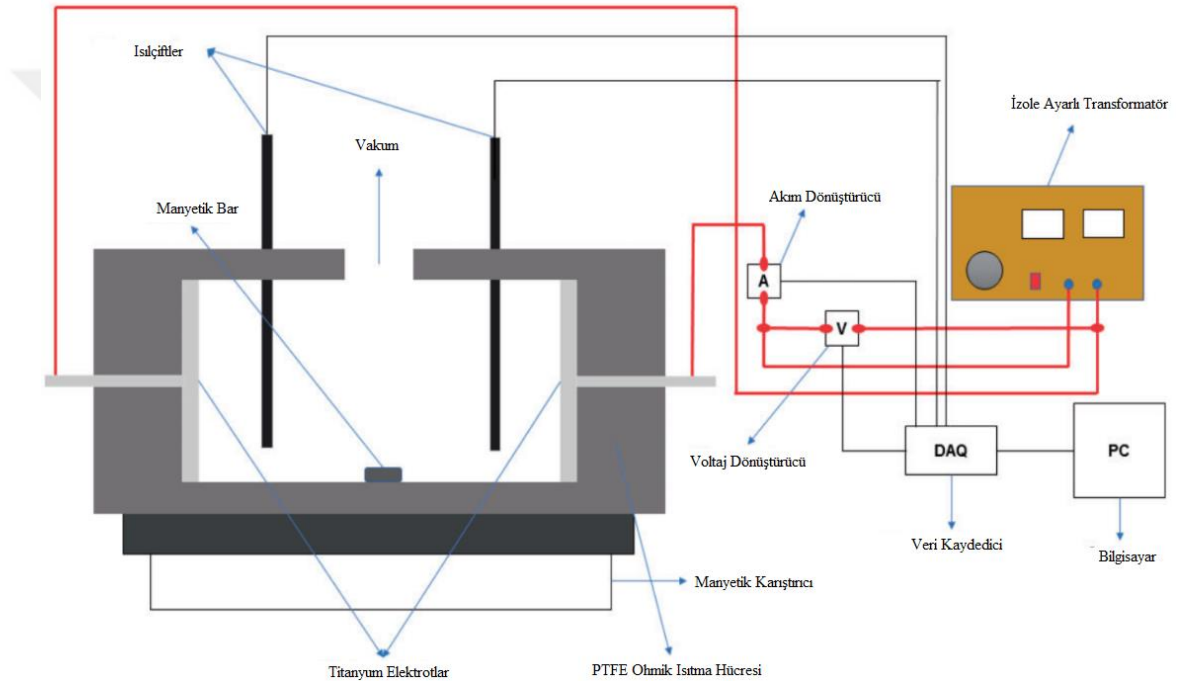
Laboratuvar çalışmalarında alkolsüz bira üretiminde kullanılan ohmik destekli sistem Şekil 10'da ve detaylı şematik gösterimi Şekil 11'de gösterilmiştir. Çalışma kapsamında kurulan ohmik ısıtma destekli vakum distilasyon sisteminde bulunan kısımlar aşağıda listelenmiştir.

- İzole ayarlı transformatör (Varsan Elektrik, 0-360 V, 5kVa, İstanbul, Türkiye)
- 0.160 m uzunluğunda ve 0.100 m çapında politetrafloroetilen (PTFE) malzemeden yapılmış ohmik ısıtma hücresi (Çalışma için PTFE'den yapılmış adaptörler kullanılarak elektrotlar arası 0.100 m uzunluğuna getirilmiştir. Ohmik ısıtma hücresi ek PTFE malzemeler eklenerek elektrotlar arası uzaklık ayarlanabilmektedir)
- 0.100 m çapında ve 0.002 m kalınlığında titanyum elektrotlar
- Bilgisayara bağlı veri toplama sistemi (Novus, Fieldlogger, Porto Alegre, Brezilya)
- Voltaj dönüştürücü (Ohio Semitronics, VT8-10, Ohio, ABD)
- İki adet T tip PTFE kaplı ısılıçift (Sigma Aldrich Inc., Missouri, ABD)

Sıcaklık, voltaj ve akım değerleri veri toplayıcı vasıtasıyla 5 s aralıklarla kaydedilmiştir. ODVD sistemine 15, 20 ve 25 V/cm voltaj gradientlerinde üretim yapılmıştır. Voltaj gradientleri her bir basınç seviyesinde denemeler yapılarak belirlenmiştir. 25 V/cm'nin üzerinde köpürme ve sıçramaların başlamasından dolayı üst sınır olarak bu değer kullanılmıştır. 15 V/cm'nin altında ısınma için gerekli işlem süreleri çok uzadığından alt değer olarak belirlenmiştir. 100, 150 ve 200 mbar basınç altında her bir voltaj gradienti için üretimler yapılmıştır.



Şekil 10. Ohmik ısıtma destekli vakum distilasyon sistemi



Şekil 11. ODVD sisteminin şematik gösterimi

3.2.2. Vakum Döner Distilasyon Sistemi (VDD)

VDD üretimleri için kullanılan döner evaporatör sistemi (Isıtıcı: Hei-VAP, Heidolph, Schwabach, Almanya; Vakum pompası: LVS 105 T – 10 ef, ILMVAC, Vogelherd, Almanya) Şekil 12’de gösterilmiştir. VDD sisteminin endüstriyel uygulamalara benzer üretimler için laboratuvar çalışmalarında kullanıldığı araştırmacılar tarafından belirtilmektedir. VDD üretimleri için su banyosu sıcaklıkları 100 mbar için 50°C, 150 mbar için 58°C ve 200 mbar için 67°C’ye ayarlanarak işlemler gerçekleştirilmiştir (Andres-Iglesias vd., 2016). VDD’nin dönüş hızı köpürme ve sıçramaların önüne geçebilmek için 80 rpm’e ayarlanmıştır.



Şekil 12. Vakum döner distilasyon sistemi

3.2.3. Alkolsüz Biralarm Üretilmesi

Alkol seviyesi %0.5'in altına düşene kadar işlemler gerçekleştirilmiştir. Dealkolizasyon işleminden sonra örneklerin hacmi işleme başlangıç hacmi olan 200 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır.

3.3. Yapılan Analizler

3.3.1. Elektriksel İletkenlik

Elektrik iletkenliği (EI) Eşitlik 1 ile hesaplanmıştır (Icier, 2003).

$$EI = \frac{I L}{V A} \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Burada,

I akım (Amper)

L iki elektrot arasındaki uzunluk (m)

V voltaj (Volt)

A elektrotla ürünün temas ettiği yüzey alanıdır (m²).

Ürünün temas ettiği alan işlem süresince değişeceğinden elektrota temas ettiği alan Eşitlik 2 ile hesaplanmıştır. İşlem süresince yoğunluk değişimi piknometre ile tayin edilmiştir.

$$A = \frac{m_t}{\rho L} \quad (\text{Eşitlik 2})$$

A elektrotla ürünün temas ettiği yüzey alanı (m^2)

m_t ölçüm anındaki ağırlık (kg)

ρ yoğunluk (kg/m^3)

L iki elektrot arasındaki uzunluk (m)

Elektrik iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi aşağıdaki eşitlik ile belirlenmiştir.

$$EI = aT + b \quad (\text{Eşitlik 3})$$

Burada T sıcaklık $^{\circ}\text{C}$, a denklemin eğimi ($\text{S}/\text{m}^{\circ}\text{C}$) ve b denklem sabitidir (S/m).

3.3.2. Enerji Tüketimi ve Verimliliği

Ohmik destekli vakum evaporasyon yöntemi için enerji tüketimi veri kaydedici yardımıyla toplanan voltaj ve akım değerleri yardımıyla Eşitlik 3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Q_{Ohmik} = \sum VIt \quad (\text{Eşitlik 4})$$

V ; uygulanan voltaj (V), I ; akım (A), t süreyi (s) göstermektedir. İşlem süresince voltaj ve akım değerleri ölçülerek enerji tüketimi J (Joule) cinsinden hesaplanmıştır. Döner vakum evaporasyon sisteminde ise watt-metre (TT T-ECHNI-C Power meter, Çin) yardımıyla tüketilen enerji hesaplanmıştır. Biranın termal özellikleri için Bhuvaneswari ve Anandharamakrishnan (2014) tarafından gerçekleştirilen biranın pastörizasyonu üzerine yapılan çalışmadan yararlanılmıştır.

Verimlilik ise (η_{enerji}) Eşitlik 5 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\eta_{enerji} = \left(1 - \frac{Q_{kayıp}}{E_1}\right) \times 100 \quad (\text{Eşitlik 5})$$

Kayıp enerji $Q_{kayıp}$ Eşitlik 6, giren enerji Eşitlik (7 ve 8) ve çıkan enerji Eşitlik 9 ile hesaplanmıştır.

$$\sum E_1 = \sum E_2 + Q_{kayıp} \quad (\text{Eşitlik 6})$$

$$E_1 = m_{p1}h_{p1} + E_{tüketilen} \quad (\text{Eşitlik 7})$$

m_{p1} = giren ürünün kütlesi (kg)

h_{p1} =giren ürünün entalpisi (J/kg)

$$E_{tüketilen} = Q_{isl} + W_{vakum} \quad (\text{Eşitlik 8})$$

Q_{isl} = ohmik sistem veya döner evaporatör sistemin harcadığı enerji

W_{vakum} =vakum pompasının harcadığı enerji

$$E_2 = m_{p2}h_{p2} + m_w h_{fgw} + m_e h_{hfe} \quad (\text{Eşitlik 9})$$

m_{p2} = çıkan ürünün kütlesi (kg)

h_{p2} = çıkan ürünün entalpisi (J/kg)

m_w =uzaklaşan suyun kütlesi

h_{fgw} =suyun buharlaşma entalpisi

m_e = uzaklaşan etanolün kütlesi

h_{hfe} = etanolün buharlaşma entalpisi

3.3.3. Alkol Tayini

Alkol analizi sodyumdikromat oksidasyonu prensibine dayanan spektrofotometrik yöntemle yapılmıştır. 5 mL bira örnek hücrelerine konularak 25 mL distilat toplanana kadar buhar distilasyonu yapılmıştır (Şekil 13). Distilattan alınan 500 µL örnek üzerine 500 µL sodyum dikromat (40 mg/L), 500 µL sodyum asetat tampon (pH 4.60) çözeltisi ve 2.5 mL 1 N H₂SO₄ eklenerek oda sıcaklığında 2 saat inkübasyona bırakılmış ve

inkübasyon sonunda örneklerin absorbansı 578 nm’de UV spektrofotometrede (Shimadzu UV-1800, Kyoto, Japan) okunmuştur. Standart eğri oluşturmak amacıyla farklı konsantrasyonlarda etil alkol standartları (0.10, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00 %(v/v)) kullanılmıştır. İnkübasyona bırakılan örneklerin alkol oranı etil alkol standartları kullanılarak oluşturulan eğri (Ek 1) yardımıyla tespit edilmiştir (Sumbhate vd.,2012). Alkol tayini için validasyon çalışmaları EK 2’de verilmiştir. Elde edilen alkol yüzdelерinin zamana bağlı grafiğinden birinci derece reaksiyon kinetiğine benzerlik kurularak alkol uzaklaşma hız sabiti belirlenmiştir. Birinci derece reaksiyon denklemi (Eşitlik 10) doğrusallaştırılarak elde edilen denklemin (Eşitlik 11) eğiminden hız sabiti hesaplanmıştır.

$$A_t = A_0 e^{-kt} \quad (\text{Eşitlik 10})$$

$$\ln A_t = -kt + \ln A_0 \quad (\text{Eşitlik 11})$$

A_t : t anında ölçülen alkol yüzdesi

A_0 : başlangıç alkol yüzdesi

t: süre (dk)

k: hız sabiti (dk^{-1})



Şekil 13. Alkol tayini için distilasyon düzeneği

3.3.4. Aroma Profili

Biraların aroma profili, headspace bağlı kütle spektrometresi (HS-SPME-GC-MS/FID) ile birleştirilmiş gaz kromatografisi tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 10 mL bira örneği, 20 mL kapasiteli özel headspace vialine alınarak içerisine 3 g sodyum klorür ve iç standart olarak 100 µL 1000 µg/L 1-butanol (n-butanol) eklenmiş ve silikon / PTFE içeren bir alüminyum kapakla sıkıca kapatılmıştır. Karıştırıldıktan sonra numuneler 1 saat boyunca 85 ± 1.0 °C'de termostatik olarak headspace içinde şartlandırılmıştır. Analizlerde Agilent HP-5 kılcal kolon (30.0 m x 0.32 mm iç çap, 0.25 µm film kalınlığı) kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı için programlama; 35°C'de 7 dk tutulma sonra 8 °C/dk artışla 200°C'ye getirilerek 5 dk bekletilme ve 10 °C/dk artış ile 250°C'ye getirilerek 10 dk tutulma; şeklinde gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak He kullanılarak akış hızı 1.2 ml/dk, hidrojen 40 ml/dk ve kuru hava 400 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Aroma bileşikleri MS dedektör ile tanımlanmış ve FID dedektör ile iç standardın alanına göre miktarları tayin edilmiştir (Andres-Iglesias vd., 2016).

3.3.5. Vikinal Diketon (Diasetil) Tayini

Gazı alınmış 100 mL örneğe 1 damla anti-foam eklenerek distilasyon ünitesine yerleştirilmiş ve 25 mL distilat toplanana kadar distilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Distilattan 5 mL örnek alınarak üzerine 5 mL saf su eklenmiştir. Daha sonra üzerine 1 mL α-naftol çözeltisi ile 0.5 mL KOH-kreatin çözeltisi eklenerek 1 dk boyunca çalkalanmıştır. Ölçümler 530 nm'de gerçekleştirilmiştir. Standart olarak kullanılan diasetil çözeltisinden (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0 ve 4.0 mg/l) elde edilen eğriden (Ek 3) örnekteki miktarlar hesaplanmıştır. (ASBC, 1964).

3.3.6. Acılık (Bitterness) Tayini

Santrifüj tüpüne 10 mL örnek alınarak ve üzerine 1 mL 3 M HCl, 20 mL izooktan ve 50 µL oktanol eklendikten sonra 15 dk boyunca çalkalanmıştır. Çalkalama işleminden sonra 3000 rpm'de 3 dk santrifüj edilerek süpernatant kısmı spektrofotometre küvetine (kuvartz) alınarak UV bölgede 275 nm'de ölçüm yapılmıştır. Sonuç BU (Bitter Unit) cinsinden verilmiştir (ASCB, 2018).

3.3.7. Renk (EBC) Ölçümü

Örneğin berraklığı 430 ve 700 nm'de absorpsanları spektrofotometrede (Shimadzu UV-1800, Kyoto, Japan) ölçülerek kontrol edildikten sonra ($A_{700} \leq 0.039 \times A_{430}$ ise örnek

yeterince berraktır) 430 nm’de suya karşı örneğin absorbansı ölçülerek Eşitlik 12 ile hesaplanmıştır. (ASBC, 2015).

$$\text{Renk(EBC)} = A_{430} \times 25 \times F \quad (\text{Eşitlik 12})$$

F: Seyreltme faktörü

3.3.8. pH Ölçümü

Örnekler 100 mL’lik behere alınıp manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılarak pH metre (Ohaus Starter 3000, New Jersey, USA) ile ölçümleri yapılmıştır (TS, 2259).

3.3.9. ABTS^{•+} Yöntemi ile Antioksidan Kapasite Analizi

ABTS (9.5 mL 7 mM) ve potasyum persülfat (245 µL 100 mM) eklenerek hazırlanan stok çözeltisi 734 nm’de absorbansı 0.700 ± 0.020 olacak şekilde ayarlanarak çalışma çözeltisi hazırlanmıştır. 150 µL örnek üzerine 2850 µL ABTS çalışma çözeltisi ilave edilerek ve 120 dk karanlıkta bekletildikten sonra 734 nm’de absorbansı okunmuştur. Örneklerin ABTS değeri troloks (10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L) standart çözeltileri kullanılarak oluşturulan standart eğri (Ek 4) yardımıyla mg/L cinsinden hesaplanmıştır (Ahmed vd. 2015).

3.3.10. DPPH Yöntemi ile Antioksidan Kapasite Analizi

100 µL örnek üzerine 3000 µL DPPH çalışma çözeltisi ilave edilmiş ve iyice karıştırılarak 30 dk bekletilmiştir. Daha sonra 517 nm’ de örneklerin spektrofotometre absorbansı okunmuştur. Kör olarak metanol kullanılmıştır. Standartlardan da (Troloks; 20, 50, 100, 150 ve 200 mg/L) 100 µL alınıp aynı işlemler tekrarlanarak oluşturulan standart eğri (Ek 5) yardımıyla örneklerin DPPH değeri troloks eşdeğeri bakımından hesaplanmıştır (Ahmed vd. 2015).

3.3.11. FRAP Yöntemi ile Antioksidan Kapasite Analizi

250 µL örnek üzerine 2750 µL FRAP çözeltisi (30 mM ;pH 3.6 Asetat tampon çözeltisi, 10 mM TPTZ, 20 mM FeCl₃ sırasıyla 10:1:1 oranında karıştırılarak elde edilir) ilave edilmiş ve 30 dk bekletilmiştir. Daha sonra örneklerin absorbansı spektrofotometrede 593 nm’de okunmuştur. Örneklerin FRAP değeri FeSO₄ (5, 10, 25, 75, 100 ve 150 mg/L) standart çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin (Ek 6)

doğru denklemi kullanılarak mg FeSO₄ eşdeğeri / L olarak tespit edilmiştir (Ahmed vd. 2015).

3.3.12. Fosfomolibdat Reaktifli ile Antioksidan Kapasite Analizi

500 µL örnek üzerine 2500 µL deiyonize su ilave edilmiş ve karışıma 1000 µL molybdate reaktifi (0.6 M sülfürik asit, 28 mM sodyum fosfat, 4 mM amonyum molibdat) ilave edildikten sonra iyice karıştırılarak, 90 dakika 95 °C su banyosunda ağızları kapalı biçimde inkübe edilmiştir. Su banyosundan alınarak örneklerin soğuması için 20-30 dk beklenmiştir. Kör olarak 500 µL saf su kullanılmıştır. Örneklerin ve standartların absorbansı 695 nm’de spektrofotometrede ölçülmüştür. Örneklerin toplam antioksidan kapasiteleri askorbik asidin (50, 100, 150, 200, 400 ve 800 mg/L) standart çözeltileri ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin (Ek 7) doğru denklemi kullanılarak mg/l olarak hesaplanmıştır (Prieto vd., 1999).

3.3.13. Toplam Flavonoid Tayini

Örnekten 500 µL alınarak üzerine 3200 µL metanol (% 30 v/v) ilave edilip iyice çalkalandıktan sonra 150 µL 0.5 M sodyum nitrit ve 150 µL 0.3 M alüminyum klorür eklenmiştir. 5 dk bekletildikten sonra 1 mL 1 M NaOH çözeltisi ilave edilip karıştırılmış ve 10 dk bekletildikten sonra 506 nm’ de spektrofotometrede absorbansı okunmuştur. Kör olarak saf su kullanılmıştır. Örneklerin toplam flavonoid içeriği kateşin (etanolde; 25, 50, 100, 200, ve 400 mg/L) standart çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin (Ek 8) doğru denklemi kullanılarak mg kateşin eşdeğeri/ L numune olarak tespit edilmiştir (Kasangana vd. 2015).

3.3.14. Toplam Fenolik Madde Tayini

300 µL örnek üzerine sırasıyla 3.4 mL deiyonize su, 0.5 mL methanol ve 200 µL Folin–Ciocalteu’s reaktifi ilave edildikten sonra iyice karıştırılmış ve 10 dk oda şartlarında inkübe edildikten sonra üzerine 600 µL %10’luk Na₂CO₃ çözeltisi ilave edilmiştir. Son karışım 120 dakika oda şartlarında karanlıkta inkübe edildikten sonra 760 nm’deki absorbansı okunmuştur. Örneklerin fenolik madde miktarları gallik asidin (20, 40, 60, 80, 120 ve 160 mg/L) standart çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin (Ek 9) doğru denklemi kullanılarak mg GA eşdeğeri/ l olarak hesaplanmıştır (Kasangana vd. 2015).

3.3.15. Reolojik Analizler

Tüm ölçümler reometre (Anton Paar MCR 102, Avusturya) ile yapılmıştır. Akış eğrisi oluşturularak örneklerin reolojik özellikleri belirlenmiştir. Ölçümler 4°C’de paralel plakalar (Ø35, gap 1.000 mm) arasına yerleştirilerek yapılmıştır. 0-100 s⁻¹ kayma hızı aralığında kayma gerilimi ölçülerek akış davranış grafikleri elde edilmiştir. Elde grafikler ve veriler kullanılarak örneklerin görünür viskozite değerleri belirlenmiş ve farklı modeller Newtonian (Eşitlik 13) , Herschel-Bulkley (Eşitlik 14), Ostwald de Waele (Eşitlik 15) uygulanarak akış davranış özellikleri yorumlanmıştır. Dinamik reolojik özelliklerinin belirlenmesi öncesinde lineer visko-elastik bölge belirlenmiştir. Daha sonra sabit basınçta (lineer viskoelastik bölgede) 0.1-100 Hz arasında frekans tarama testi gerçekleştirilerek G’ (elastik özellik), G’’ (viskoz özellik) ve tan δ (G’’/G’) değerleri belirlenmiştir (Tunc vd., 2022).

$$\text{Newtonian} \quad \tau = \mu \gamma \quad (\text{Eşitlik 13})$$

$$\text{Herschel-Bulkley} \quad \tau = \tau_0 + K \gamma^n \quad (\text{Eşitlik 14})$$

$$\text{Ostwald de Waele} \quad \tau = K \gamma^n \quad (\text{Eşitlik 15})$$

Burada,

τ kayma gerilimi (Pa)

τ_0 başlangıç kayma gerilimi (Pa)

K kıvam katsayısı (Pa.sⁿ)

μ viskozite (Pa.s)

γ kayma hızını (s⁻¹) göstermektedir.

3.3.16. İstatistiksel Analizler

Sonuçların istatistiksel analizlerinde SPSS 22.0 (IBM, ABD) programı kullanılmıştır. İşlemler arasındaki farklılıklar tek yönlü varyans (ANOVA) ve karşılaştırma testi (Post Hoc – Duncan Testi) ile belirlenmiştir. Testler %95 güven aralığında gerçekleştirilmiştir. Reolojik modellerin uyumluluğu için χ^2 (Eşitlik 16) ve RMSE (hata kareleri ortalaması karekökü) değerleri (Eşitlik 17) karşılaştırılmıştır.

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_{teorik,i} - x_{deneysel,i})^2}{N - n} \quad (\text{Eşitlik 16})$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_{teorik,i} - x_{deneysel,i})^2 \right]^{0.5} \quad (\text{Eşitlik 17})$$

$x_{teorik,i}$ i. gözlemdeki beklenen değeri, $x_{deneysel,i}$ i. gözlemde deneysel ölçülen değeri, N gözlem sayısını, n kullanılan modeldeki katsayı sayısını ifade etmektedir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektriksel İletkenlik

ODVD üretimlerinde elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiş olup doğrusal model katsayıları belirlenmiştir (Tablo 4). Evaporasyon başlangıcına kadar geçen sürede artan sıcaklık değerleri kaydedilerek, elektriksel iletkenlik hesaplanmış olup aralarında doğrusal bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Ölçümler 20 °C'den ilk distilat toplanana kadar gerçekleşen ısıtma periyodunda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenliğin lineer şekilde arttığı görülmüştür (Şekil 14, 15 ve 16). Ayrıca işlem uygulama basıncı arttıkça doğal olarak evaporasyon başlangıç sıcaklığı artmış ve daha yüksek elektriksel iletkenlik değerine ulaşılmıştır. Evaporasyon başlangıcında tüm voltaj gradientleri göz önüne alındığında elektriksel iletkenlik 100 mbar'da ortalama 0.293 ± 0.006 S/m değerine ulaşırken, bu değer 150 ve 200 mbar için sırasıyla 0.311 ± 0.002 ve 0.369 ± 0.004 S/m olarak tespit edilmiştir. Aynı basınç altında gerçekleştirilen üretimlerde voltaj gradientindeki değişimin a katsayısı üzerinde etkili olmadığı görülmüştür.

Tablo 4. Elektriksel iletkenlik lineer model katsayıları

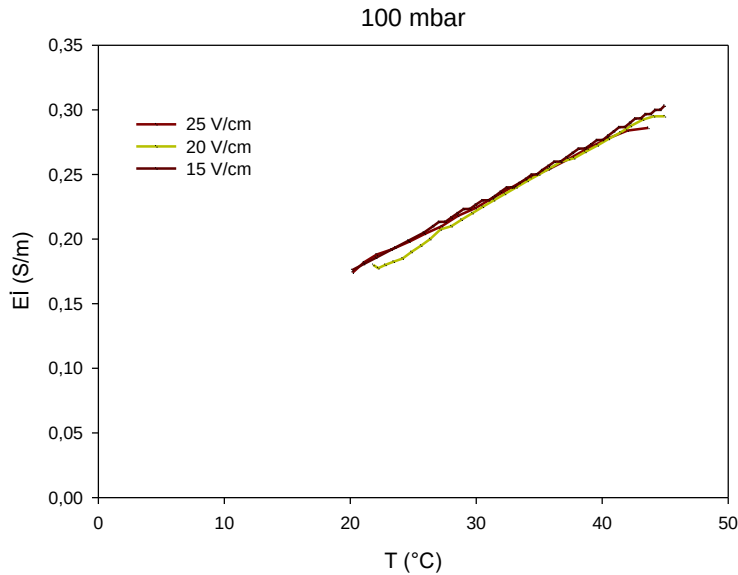
Basıncı (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	R ²	a (S/m°C)	b (S/m)
100	25	0.996 ± 0.002	$0.0055 \pm 0.0004^{A,a}$	$0.0706 \pm 0.0005^{A,a}$
	20	0.995 ± 0.003	$0.0055 \pm 0.0001^{A,a}$	$0.0676 \pm 0.0003^{B,a}$
	15	0.998 ± 0.001	$0.0054 \pm 0.0003^{A,a}$	$0.0747 \pm 0.0003^{C,a}$
150	25	0.997 ± 0.003	$0.0048 \pm 0.0001^{A,b}$	$0.0714 \pm 0.0017^{A,a}$
	20	0.998 ± 0.002	$0.0048 \pm 0.0002^{A,b}$	$0.0682 \pm 0.0012^{B,a}$
	15	0.999 ± 0.000	$0.0046 \pm 0.0001^{A,b}$	$0.0685 \pm 0.0015^{AB,b}$
200	25	0.999 ± 0.001	$0.0052 \pm 0.0002^{A,ab}$	$0.0748 \pm 0.0005^{A,b}$
	20	0.999 ± 0.000	$0.0053 \pm 0.0001^{A,c}$	$0.0759 \pm 0.0009^{A,b}$
	15	0.999 ± 0.000	$0.0052 \pm 0.0001^{A,a}$	$0.0711 \pm 0.0021^{B,b}$

^{A,B,C}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin a ve b değeri üzerindeki etkileri, ^{a,b,c}: Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın a ve b değeri üzerindeki etkilerini göstermektedir ($p < 0.05$).

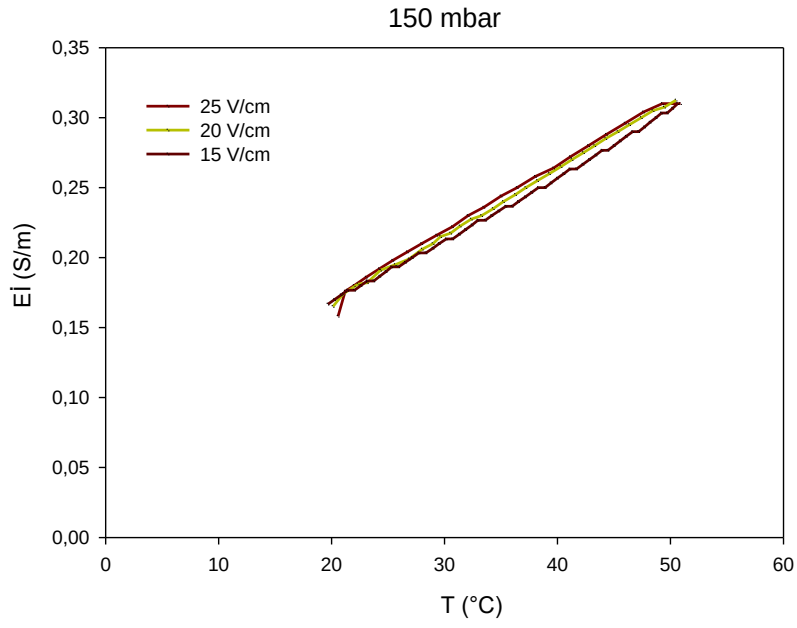
Dealkolizasyon (evaporasyon) aşamasında ise süreye bağlı olarak elektriksel iletkenlikler Şekil 17, 18 ve 19'da gösterilmiştir. Düşük voltaj gradientinde (15 V/cm) elektriksel iletkenlik artmaya devam ederken 20 ve 25 V/cm değerlerinde bir azalma gözlemlenmiştir. Buharlaşma esnasında oluşan kabarcıklar akım değerlerini dolayısıyla elektriksel iletkenliği etkilemektedir. Buharlaşma başladığı sırada oluşan kabarcıklar akım geçişini zorlaştırmaktadır (Darvishi vd., 2020a). Ayrıca voltaj gradienti arttıkça verilen enerji artmakta ve kabarcık oluşumunu arttırmaktadır (Sabancı, 2021).

Sabancı (2021) üzüm suyunun ohmik evaporasyonu üzerine yaptığı bir çalışmada 16, 20 ve 24 V/cm voltaj gradientlerinde gerçekleştirdiği denemelerde 24 V/cm’de voltaj gradientinin aşırı kabarcık oluşumundan dolayı akım değerini negatif etkilediğini ve elektriksel iletkenliği düşürdüğünü rapor etmektedir. Darvishi vd. (2021) tarafından kivi suyunun ohmik sistem (15, 20, 25 ve 30 V/cm) ile konsantrasyonu üzerine yapılan bir çalışmada elektriksel iletkenlikteki düşüş miktarının artan voltaj gradientine göre arttığı belirtilmektedir. Ahududu suyu konsantrasyonu üzerine yapılan bir çalışmada da benzer sonuçlar gözlemlenmiş olup elektriksel iletkenlikteki düşüşün yüksek voltaj gradientlerinde kabarcık oluşumundan dolayı daha fazla olduğu rapor edilmektedir (Darvishi vd., 2020b).

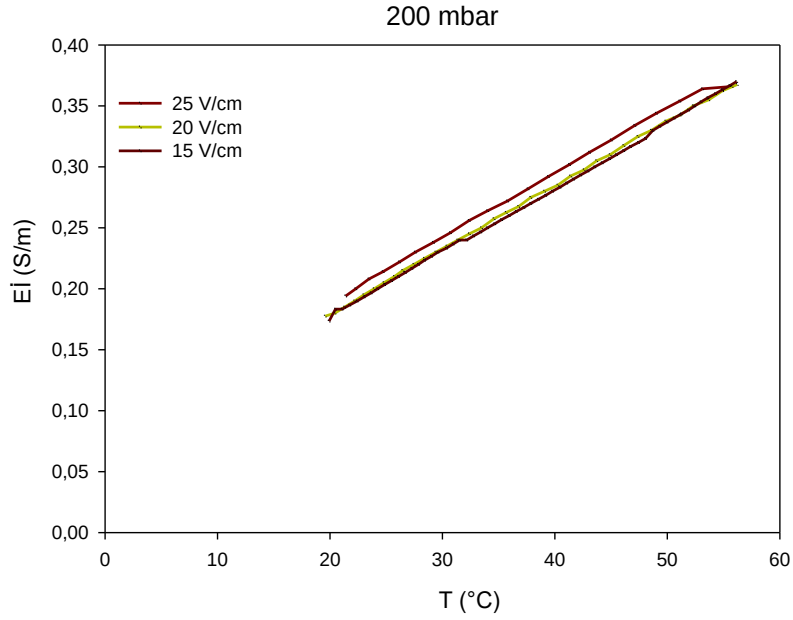
Biranın dealkolizasyonunda ohmik sistemin kullanılması ile ilgili bir çalışmaya rastlanılmamış olup iletkenliğin değişimini incelemek amacıyla ohmik sistem destekli evaporasyonun farklı gıda ürünlerinde kullanıldığı çalışmalar derlenmiştir. Atmosferik koşullarda gerçekleştirilen bazı çalışmalarda evaporasyon başlangıcına kadar sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenliğin doğrusal bir şekilde arttığı üzüm suyu (Darvishi vd., 2020a), ahududu suyu (Darvishi vd., 2020b), elma suyu (Karakavuk vd., 2022) ve vişne suyunun evaporasyonunda (Norouzi vd., 2021) rapor edilmiştir. Vakum altında gerçekleştirilen ohmik destekli evaporasyon işlemlerinde de aynı etkinin görüldüğü araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir (Sabancı ve İcier 2017; Tunc vd., 2022).



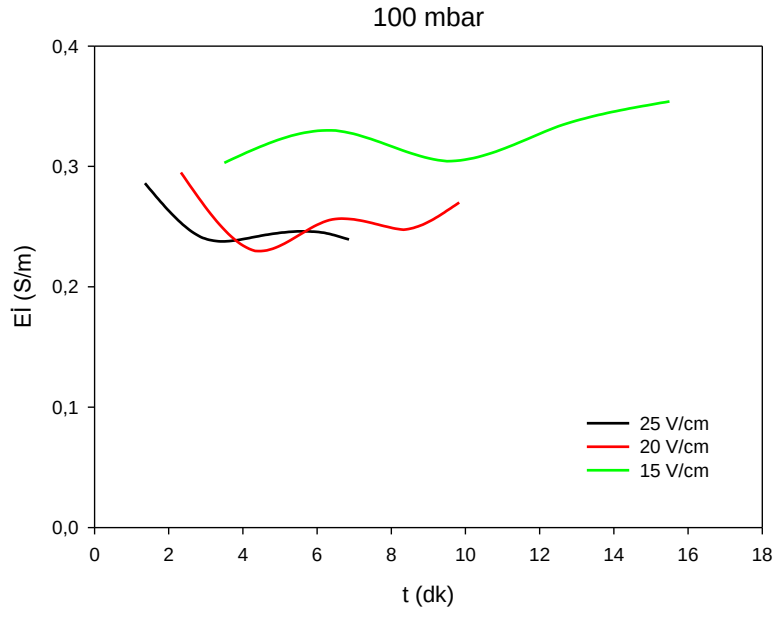
Şekil 14. 100 mbar'daki elektriksel iletkenliğin değişimi



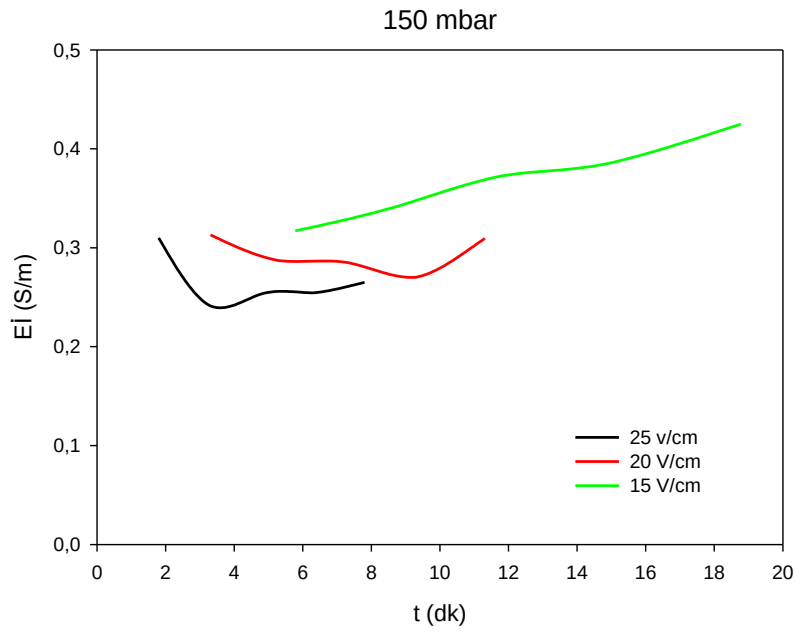
Şekil 15. 150 mbar'daki elektriksel iletkenliğin değişimi



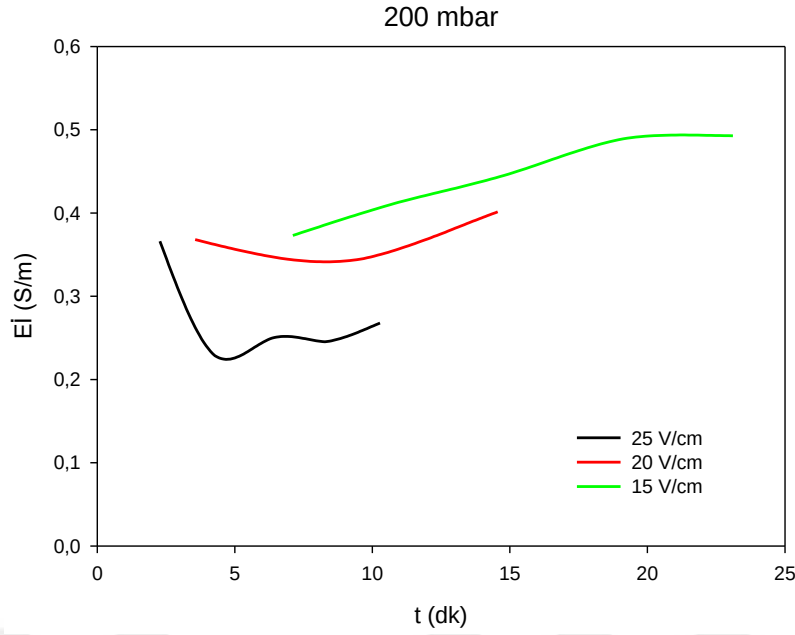
Şekil 16. 200 mbar'daki elektriksel iletkenliğin değişimi



Şekil 17. 100 mbar’da dealkolizasyon sırasında elektriksel iletkenliğin değişimi



Şekil 18. 150 mbar’da dealkolizasyon sırasında elektriksel iletkenliğin değişimi



Şekil 19. 200 mbar’da dealkolizasyon sırasında elektriksel iletkenliğin değişimi

4.2. İşlem Süreleri

Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre basınç ve voltaj gradientinin işlem süreleri üzerine etkili olduğu görülmektedir (Tablo 5). VDD üretimlerinde basınç arttıkça işlem sürelerinin uzadığı belirlenmiştir. ODVD üretimlerinde de aynı basınç altında voltaj gradienti arttıkça işlem süreleri kısalmaktadır (Şekil 20).

Tablo 5. Alkolsüz bira üretimi işlem süreleri

Basınç (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	Isınma (dk)	Dealkolizasyon (dk)	Toplam (dk)
100	VDD	5.39±0.26 ^{D,a}	27.22±0.69 ^{D,a}	32.61±0.75 ^{D,a}
	25	1.36±0.05 ^{A,a}	5.33±0.29 ^{A,a}	6.69±0.32 ^{A,a}
	20	2.33±0.09 ^{B,a}	7.61±0.19 ^{B,a}	9.94±0.27 ^{B,a}
	15	3.50±0.08 ^{C,a}	11.89±0.19 ^{C,a}	15.39±0.13 ^{C,a}
150	VDD	6.95±0.25 ^{D,b}	32.17±0.73 ^{D,b}	39.11±0.51 ^{D,b}
	25	1.80±0.05 ^{A,b}	5.95±0.25 ^{A,b}	7.75±0.22 ^{A,b}
	20	3.31±0.13 ^{B,b}	8.11±0.10 ^{B,b}	11.42±0.22 ^{B,b}
	15	5.78±0.21 ^{C,b}	12.95±0.25 ^{C,b}	18.72±0.46 ^{C,b}
200	VDD	9.00±0.60 ^{D,c}	40.89±0.79 ^{D,c}	49.89±1.35 ^{D,c}
	25	2.28±0.18 ^{A,c}	7.95±0.25 ^{A,c}	10.22±0.43 ^{A,c}
	20	3.56±0.13 ^{B,c}	11.17±0.17 ^{B,c}	14.72±0.27 ^{B,c}
	15	7.11±0.19 ^{C,c}	16.00±0.33 ^{C,c}	23.11±0.38 ^{C,c}

^{A,B,C,D}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin giren ısınma ve evaporasyon süreleri üzerindeki etkileri,

^{a,b,c} : Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın ısınma ve evaporasyon üzerindeki etkilerini göstermektedir ($p < 0.05$).

Üzüm suyunun ohmik sistem (15, 20, 25 ve 30 V/cm) ve konvansiyonel yöntemle konsantrasyonunun işlem süreleri açısından incelendiği bir çalışmada ohmik sistemde gerekli sürelerin konvansiyonel sisteme göre 2.4 – 7.2 kat daha az olduğu rapor

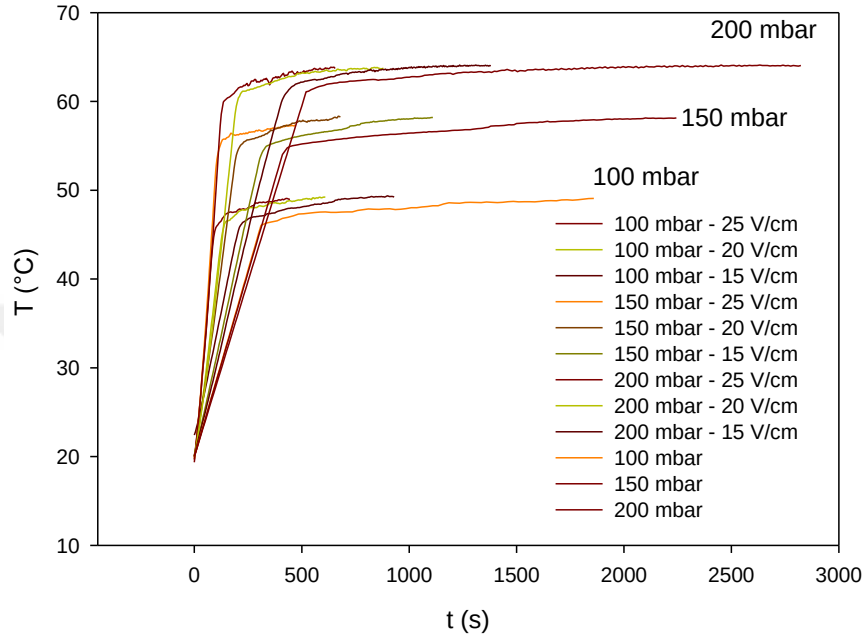
edilmektedir (Darvishi vd., 2020a). Aynı voltaj gradientlerinde gerçekleştirilen bir başka çalışmada da ahududu suyunun konsantrasyonu için gerekli süreler ohmik sistem ve konvansiyonel yöntem için hesaplanmış ve ohmik sistemde artan voltaj gradientine göre işlem süresi 1224 s'den 390 s'ye düştüğü belirtilmektedir. Ayrıca 15 V/cm ile konvansiyonel sistemden elde edilen süreler arası bir fark olmağı rapor edilirken 20-30 V/cm voltaj gradientinde çalışılan koşulların konvansiyonel sisteme göre 1.8 – 3.2 kat daha hızlı olduğu vurgulanmaktadır (Darvishi vd., 2020b). 15, 20, 25 ve 30 V/cm voltaj gradientlerinde atmosferik basınç ve vakum altında (27 kPa) gerçekleştirilen portakal suyu konsantrasyonu işlemlerinde vakum altında gerçekleştirilen denemelerde işlem sürelerinin atmosferik koşullara göre kısaldığı rapor edilmektedir (Hwang vd., 2022). Tez kapsamında gerçekleştirilen üretimlerde de voltaj gradienti arttıkça işlem sürelerinin kısaldığı tespit edilmiş ayrıca aynı basınçta gerçekleştirilen işlemlerde konvansiyonel sistemin (VDD) işlem sürelerinin daha uzun olduğu görülmüştür.

Etanolün hidrodistilasyonu ile ilgili bir çalışmada geleneksel yöntem ile ohmik destekli sistem karşılaştırılmış ve gerekli distilasyon süreleri sırasıyla 108.4 dk ve 75.3 dk olarak tespit edilmiştir (Gavahian vd., 2016a). Benzer şekilde sıvı besiyerinden etanol distilasyonunda ohmik destekli sistemde 70.6 dk işlem süresi tespit edilirken geleneksel yöntemde bu süre 116.1 dk olarak belirlenmiştir (Gavahian vd., 2016b). Gerekli işlem sürelerinin ohmik sistemde konvansiyonel sisteme göre daha kısa olduğu konusunda bu çalışmada elde edilen veriler literatür ile uyumluluk göstermektedir.

Ayrıca farklı basınç değerleri altında evaporasyon hızının incelendiği çalışmalarda sistem basıncı arttıkça evaporasyon hızının azaldığı ve dolayısıyla işlem sürelerinin uzadığı rapor edilmektedir. Karadut suyunun konsantrasyonu ile ilgili bir çalışmada vakum döner evaporatör kullanılarak 7.5, 38.5 ve 100 kPa basınç değerlerinde hedeflenen konsantrasyon değerlerine sırasıyla 95, 120 ve 140 dk sürelerinde ulaşıldığı belirtilmektedir (Fazaeli vd., 2013). Farklı metotların nar suyunun konsantrasyonuna etkisinin incelendiği bir başka çalışmada da belirlenen konsantrasyon değerine ulaşmak için döner evaporatörde vakum altında gerçekleştirilen işlem için gerekli süre 108 dk olarak tespit edilirken, atmosferik koşullarda ısıtıcı ve karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilen işlemde ise 190 dk olarak tespit edilmiştir (Maskan, 2006). Bu çalışmada da VDD üretimlerinde uygulanan vakum basıncı değeri arttıkça hedeflenen alkol değerine ulaşmak için gerekli işlem sürelerinin uzadığı görülmüştür.

Vakum basıncının (200, 300, 400 ve 500 mbar) ananas suyunun mikrodalga ile konsantrasyonunda evaporasyon hızına etkisinin incelendiği bir çalışmada aynı mikrodalga gücünde vakum basıncı azaldıkça evaporasyon hızının arttığı rapor

edilmektedir. Düşük vakum basınçlarında buharın kütle transferinin artmasından dolayı evaporasyonun daha etkili gerçekleştiği belirtilmektedir. Dolayısıyla hedeflenen konsantrasyon değerine düşük basınçlarda daha çabuk ulaşılmıştır (Assawarachan ve Noomhorm, 2009). Bu çalışmada da aynı voltaj gradientinde vakum basıncı düşüktüçe hedeflenen alkol oranına daha kısa sürelerde ulaşıldığı görülmüştür.



Şekil 20. İşlem süreleri ve sıcaklık değişimi

4.3. Enerji Tüketimi ve Verimliliği

Ohmik destekli sistemde akım ve gerilim değerleri 5 s aralıklarla datalogger aracılığıyla kaydedilerek harcanan toplam enerji değeri hesaplanmıştır. Vakum döner evaporatör sisteminde ise harcanan enerji sisteme bağlı watt-metre ile tayin edilmiştir. Sisteme giren enerji ve kayıplar belirlenerek her bir işlem koşulu için enerji verimliliği hesaplanmıştır (Tablo 6 ve 7). Tüm ODVD üretimlerinin enerji verimliliğinin VDD sistemine göre yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu öngörülen durum ohmik sistemin geleneksel sistemlere göre olan bazı avantajlarından kaynaklanmaktadır. Isı transferi için bir yüzeye ihtiyaç olmaması, içsel ve homojen bir ısı dağılımının sağlanması gibi faktörler VDD sistemine göre işlem sürelerini kısaltmaktadır. VDD sisteminde ise ısıtıcı ortam olarak suyun kullanılması ve suyun sıcaklığını sabit tutmak için ısıtıcının devreye girmesi ve ayrıca enerjinin ısıtıcı ortamdaki ürüne ısı transferi sonucu ulaşması süreyi uzatmakta ve dolayısıyla tüketimi de arttırmaktadır. Yapılan istatistiksel analiz sonucu basınç ve voltaj gradientinin enerji verimliliğine etkili olduğu görülmektedir. Aynı basınç altında gerçekleştirilen ODVD üretimlerinde voltaj gradienti arttıkça enerji verimliliğinin

arttığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda aynı voltaj gradientinde gerçekleştirilen işlemlerde basıncın da verimliliği etkilediği görülmüştür. İşlem basıncı arttıkça enerji verimliliğinde düşüş yaşanmıştır. Benzer şekilde VDD üretimlerinde düşük basınçlarda gerçekleştirilen işlemlerin enerji verimliliği daha yüksek çıkmıştır. ODVD üretimlerinde işlem basıncının artması ve dolayısıyla sıcaklıkların yükselmesi elektriksel iletkenliğin artmasına ve daha fazla akım geçmesine neden olmaktadır. Artan akım değeri enerji tüketimini arttırmakta ve sonuç olarak verimin düşük olmasına sebebiyet vermektedir.

Tablo 6. Enerji tüketimi, kayıp ve enerji verimlilikleri

Basıncı (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	Egiren (J)	EKayıp (J)	Enerji Verimliliği (%)
100	VDD	345600.00±3600.00 ^{D,a}	230600.70±4903.99 ^{D,a}	33.28±0.94 ^{D,a}
	25	140179.78±1420.51 ^{A,a}	41568.62±2714.85 ^{A,a}	70.35±1.87 ^{A,a}
	20	155927.60±1290.98 ^{B,a}	58830.04±1033.07 ^{B,a}	62.27±0.62 ^{B,a}
	15	205812.05±4008.92 ^{C,a}	94335.29±1955.04 ^{C,a}	54.16±0.32 ^{C,a}
150	VDD	555600.00±5499.09 ^{D,b}	434283.09±9846.53 ^{D,b}	21.84±1.08 ^{D,b}
	25	146303.02±939.04 ^{A,b}	44509.80±1281.59 ^{A,a}	69.57±1.08 ^{A,a}
	20	169637.57±644.95 ^{B,b}	67844.35±1577.78 ^{B,b}	60.00±1.08 ^{B,b}
	15	215310.60±309.94 ^{C,b}	113517.38±2527.68 ^{C,b}	47.28±1.10 ^{C,b}
200	VDD	864000.00±36000.00 ^{C,c}	743594.03±34917.43 ^{C,c}	13.95±0.46 ^{D,c}
	25	232843.88±2018.96 ^{A,c}	109535.99±1477.28 ^{A,b}	52.96±0.66 ^{A,b}
	20	254221.33±929.00 ^{AB,c}	126560.56±1251.62 ^{B,c}	50.21±0.67 ^{B,c}
	15	287499.45±1606.64 ^{B,c}	168544.44±1540.20 ^{B,c}	41.38±0.61 ^{C,c}

A,B,C,D:Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin giren enerji, kayıp ve enerji verimliliği üzerindeki etkileri,

a,b,c:Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın giren enerji, kayıp ve enerji verimliliği üzerindeki etkilerini göstermektedir (p<0.05).

Tablo 7. Ohmik sistemin ve vakum pompasının harcadığı enerjiler

Basıncı (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	Eohmik (J)	Evakum (J)
100	25	119164.58±819.31	21015.20±990.40
	20	124710.00±1896.42	31217.60±840.93
	15	159408.75±849.36	46403.30±3248.69
150	25	124847.92±1526.54	21455.10±610.37
	20	138031.67±1229.56	31605.90±610.37
	15	163480.00±968.07	51830.60±1270.60
200	25	206127.08±1867.66	26716.80±1117.66
	20	215743.33±1590.77	38478.00±700.13
	15	227096.25±1143.65	60403.20±1005.98

Voltaj gradienti arttıkça enerji verimliliğin arttığına yönelik bulgular bazı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir. Vakum altında ohmik destekli sistemin kivi suyunun konsantrasyonu için kullanıldığı bir çalışmada 12.3 kPa (123 mbar) basınçta 15, 20, 25 ve 30 V/cm voltaj gradienti değerleri kullanılmıştır. 15 V/cm’de enerji verimliliği %22.38 olarak tespit edilirken 30 V/cm’de %60.87 olarak belirlenmiştir (Darvishi vd., 2021). Nar suyunun ohmik destekli sistem ile evaporasyonu ile ilgili bir çalışmada ise

7.5, 10 ve 12.5 V/cm olarak seçilen işlem koşullarında artan voltaj gradientine göre verim değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir (Cokgezme vd., 2017). Farklı voltaj gradientlerinin (10, 12 ve 14 V/cm) vişne suyunu konsantre etmek için ohmik sistemde kullanıldığı bir başka çalışmada da en yüksek enerji verimliliğinin 14 V/cm'de elde edildiği rapor edilmektedir (Sabanci ve Icier, 2020). Ohmik ısıtmanın koruk suyu konsantrasyonunda kullanıldığı bir araştırmada 13, 15, 17 ve 19 V/cm voltaj gradientlerinde gerçekleştirilen işlemlerde enerji verimliliğinin %71.27 – 75.22 aralığında olduğu ve voltaj gradienti arttıkça enerji verimliliğinin arttığı belirtilmektedir (Cevik, 2021). Benzer şekilde voltaj gradienti arttıkça enerji verimliliğinin arttığı 16, 20 ve 24 V/cm voltaj gradientlerinde gerçekleştirilen üzüm suyunun konsantrasyonu ile ilgili bir başka çalışmada da vurgulanmaktadır (Sabanci, 2021).

Konvansiyonel ve ohmik ısıtmanın ahududu suyunun konsantrasyonu için kullanıldığı bir çalışmada konvansiyonel sistemin enerji verimliliğinin ohmik destekli sisteme göre daha düşük olduğu görülmüştür (Darvishi vd., 2020b). Üzüm pekmezi üretiminde konvansiyonel (250 mbar) ve ohmik destekli vakum evaporasyon sistemlerinin (250 mbar ve 17.5, 20, 22.5, 25 V/cm) kullanıldığı bir başka çalışmada enerji verimliliği açısından iki sistem karşılaştırıldığında enerji verimliliği ohmik destekli sistemde %81.51 – 85.68 arası tespit edilirken konvansiyonel sistemde %12.89 olduğu rapor edilmektedir (Tunc vd., 2022). Bu çalışmada da benzer sonuçlar görülmüş olup ohmik sistemin enerji verimliliğinin konvansiyonel sisteme göre daha yüksek çıktığı tespit edilmiştir.

4.4. Alkol Tayini

Alkolsüz bira üretimlerinde hedeflenen alkol oranına (<0.5% v/v) ulaşmak için gerekli süreler belirlenirken işlem esnasında örnekler alınarak her bir koşul için alkolün uzaklaşma davranışları incelenmiştir. Zamana bağlı alkol konsantrasyonu değişim grafikleri (Şekil 21, 23 ve 25) incelendiğinde birinci derece reaksiyon kinetiğine benzediği görülmüş ve her bir koşul için alkolün uzaklaşma hızlarını (Şekil 22, 24 ve 26) kıyaslamak amacıyla analoji kurularak hız sabitleri belirlenmiştir. Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre basınç ve voltaj gradientinin alkolün uzaklaşma hızı üzerine etkili olduğu ve işlem süreleri üzerine olan değişimlere benzer etkilerin olduğu görülmüştür. İşlem sürelerinden de anlaşılacağı üzere kısa süren işlemlerin hız sabitinin (k) de yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 8). Hız sabitindeki negatif değerler uzaklaşmanın bir göstergesi olup işlemlerin hız bakımından yorumlanmasında k değerinin mutlak değeri göz önüne alınmıştır.

Tablo 8. Alkol uzaklaşma hız sabitleri

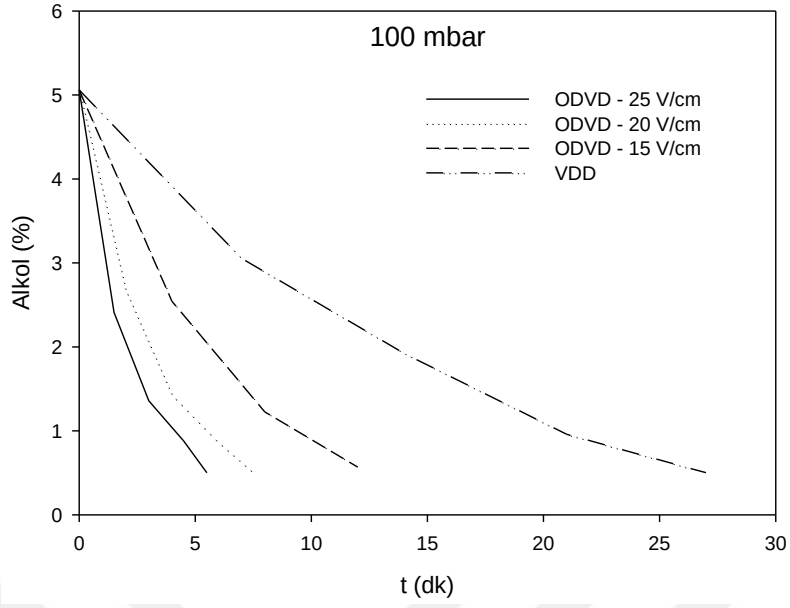
Basınç (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	R ²	k (dk ⁻¹)
100	VDD	0.987±0.002	-0.0861±0.0011 ^{D,a}
	25	0.994±0.003	-0.4045±0.0049 ^{A,a}
	20	0.996±0.004	-0.3018±0.0012 ^{B,a}
	15	0.995±0.000	-0.1821±0.0016 ^{C,a}
150	VDD	0.994±0.004	-0.0717±0.0005 ^{D,b}
	25	0.994±0.001	-0.3857±0.0068 ^{A,b}
	20	0.995±0.002	-0.2901±0.0037 ^{B,b}
	15	0.998±0.001	-0.1769±0.0013 ^{C,b}
200	VDD	0.998±0.002	-0.0590±0.0013 ^{D,c}
	25	0.997±0.002	-0.2951±0.0024 ^{A,c}
	20	0.981±0.005	-0.2019±0.0009 ^{B,c}
	15	0.978±0.004	-0.1437±0.0019 ^{C,c}

^{A,B,C,D}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin k değeri üzerindeki etkileri,

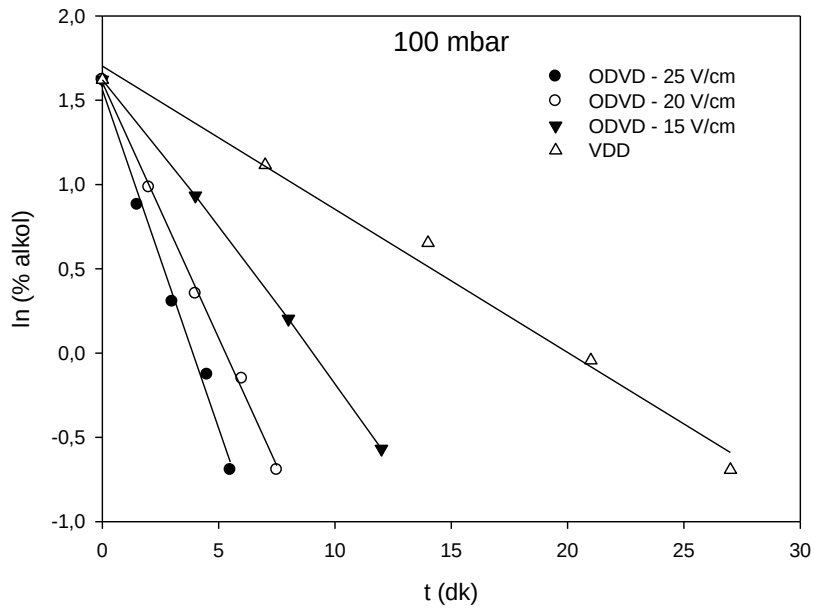
^{a,b,c}: Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın k değeri üzerindeki etkilerini göstermektedir (p<0.05).

VDD üretimlerinde basınç arttıkça işlem süreleri uzamış ve dolayısıyla alkolün uzaklaşma hızı da düşmüştür. ODVD üretimlerinde voltaj gradientinin ve basıncın alkolün uzaklaşma hızına etki ettiği tespit edilmiştir. Aynı basınç altında voltaj gradienti arttıkça k değeri de artmaktadır. Aynı voltaj gradientlerinde basıncın etkisi incelendiğinde VDD üretimlerine benzer şekilde basınç arttıkça alkolün uzaklaşma hızı yani k değeri azalmaktadır.

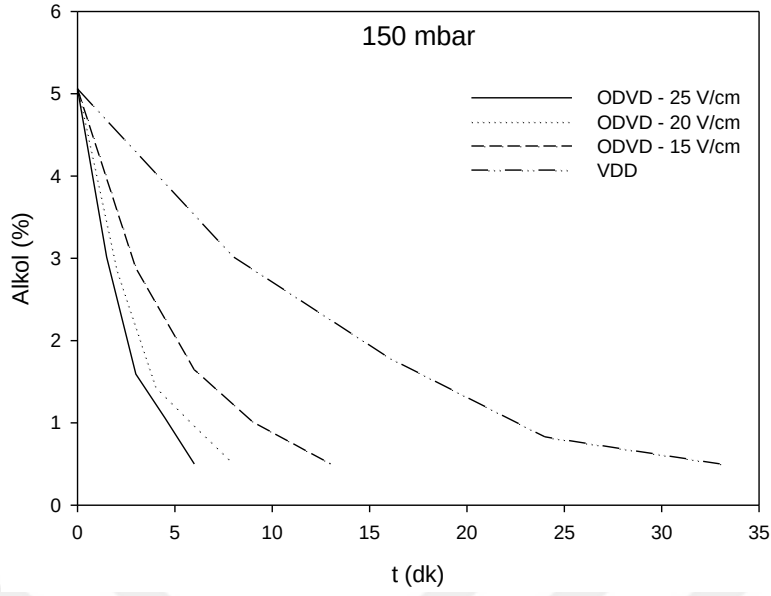
Etanolün hidrodistilasyonu ile ilgili bir çalışmada geleneksel yöntem ile ohmik destekli sistem karşılaştırılmış ve gerekli distilasyon süreleri sırasıyla 108.4 dk ve 75.3 dk olarak tespit edilmiştir (Gavahian vd., 2016a). Benzer şekilde sıvı besiyerinden etanol distilasyonunda ohmik destekli sistemde 70.6 dk işlem süresi tespit edilirken geleneksel yöntemde bu süre 116.1 dk olarak belirlenmiştir (Gavahian vd., 2016b). Bu çalışmada da ODVD sistemi VDD sistemine göre daha hızlı alkolü uzaklaştırmıştır. Etanolün buharlaşmasına sıcaklık ve basıncın etkisinin incelendiği bir çalışmada transfer edilen enerjinin artmasının etanolün buharlaşma hızının arttığı ayrıca ortam basıncının artmasının buharlaşmayı zorlaştırdığı belirtilmektedir (Pinherio vd., 2019). Bu çalışmada da ortam basıncı arttıkça alkolün uzaklaşma hızı yavaşlamıştır. Ayrıca ohmik sistemde voltaj gradienti arttıkça ortama daha fazla enerji transfer edildiğinden alkolün buharlaşma hızı artmıştır.



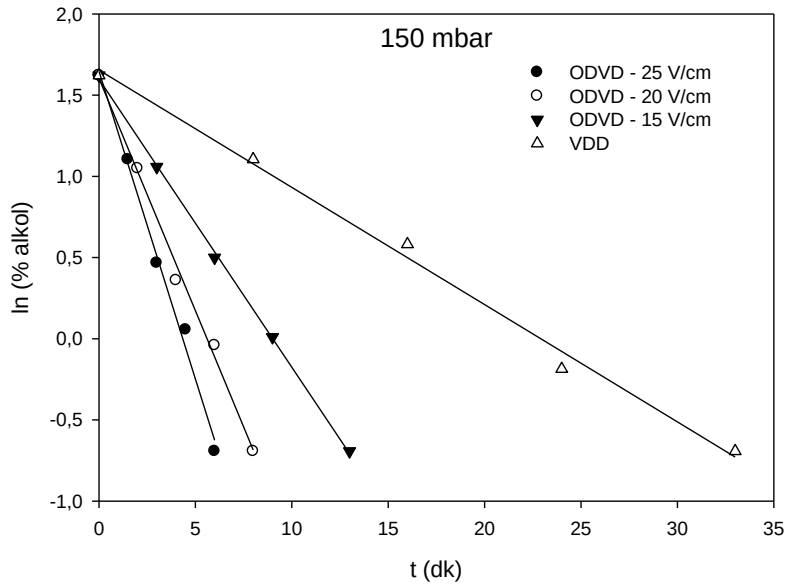
Şekil 21. 100 mbar'daki alkol uzaklaşma grafiği



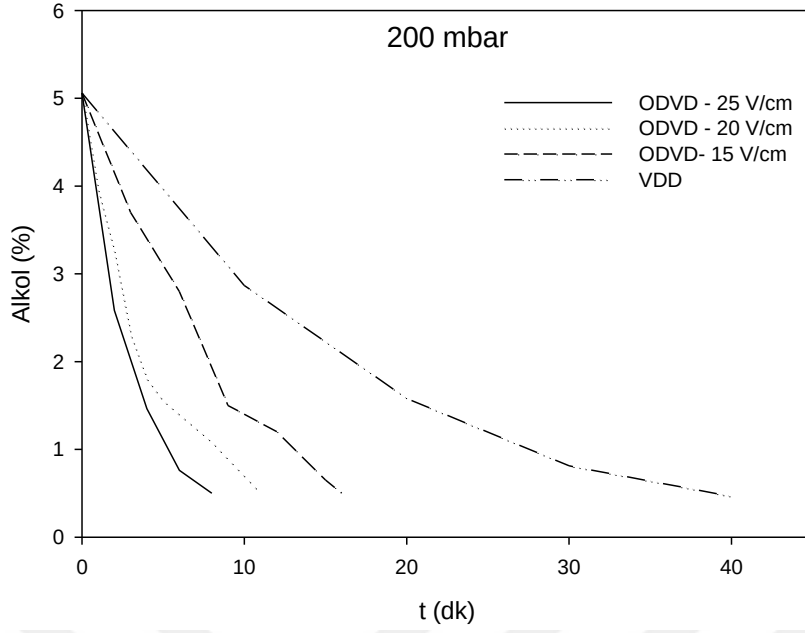
Şekil 22. 100 mbar'daki alkol uzaklaşma hızları



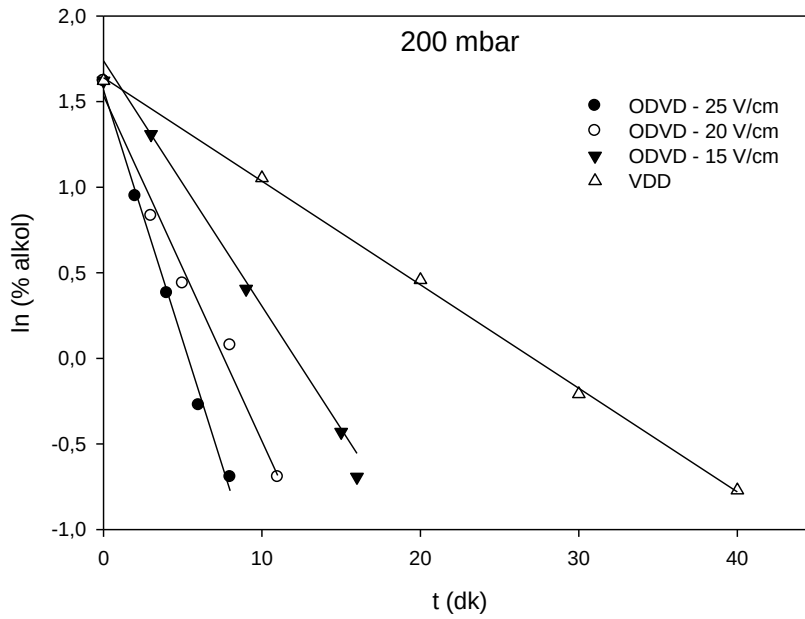
Şekil 23. 150 mbar'daki alkol uzaklaşma garfiği



Şekil 24. 150 mbar'daki alkol uzaklaşma hızları



Şekil 25. 200 mbar'daki alkol uzaklaşma grafiği

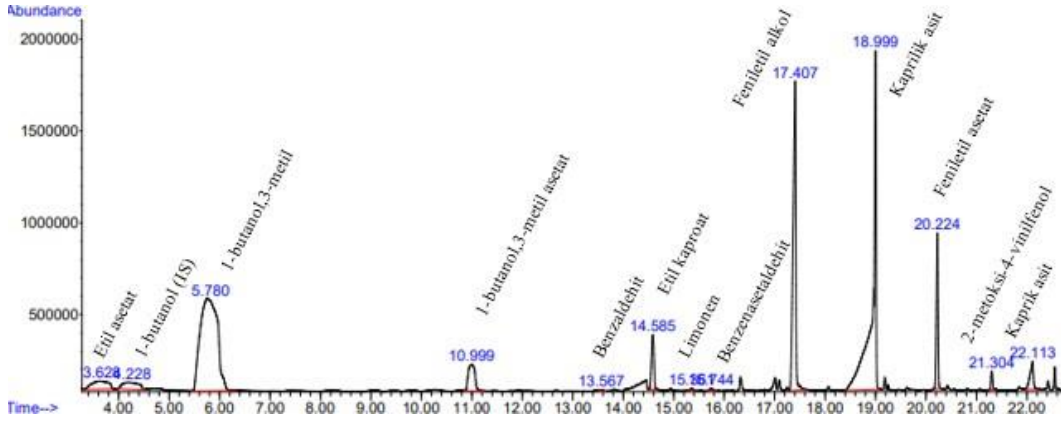


Şekil 26. 200 mbar'daki alkol uzaklaşma hızları

4.5. Aroma Profili

İşlem görmemiş biradaki aroma maddelerini gösteren örnek kromatogram Şekil 27'de gösterilmiştir. Bu tanımlanan maddelerin bazı özellikleri ise Tablo 9'da özetlenmiştir. 1-butanol, 3-metil- (izoamil alkol) muz ve şarap aromasına sahip bir bileşik olup biranın karakteristik aromasını oluşturan maddelerden biridir. Lafontaine vd. (2020a) çalışmalarında piyasada ticari olarak satışa sunulan 42 farklı bira örneğini uçucu bileşen açısından inceleyerek tüketici beğenisi açısından önemli olan aroma maddelerini

belirlemişlerdir. Özellikle 3-metil-1-butanolün (izoamil alkol) tüketici beğenisi açısından aralarında pozitif bir korelasyon olduğu tespit etmişlerdir.

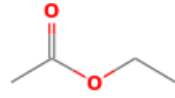
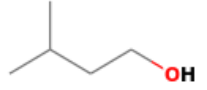
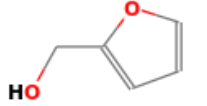
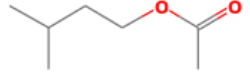
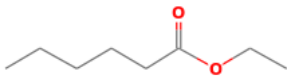
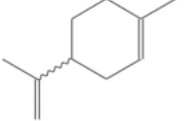
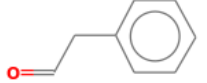
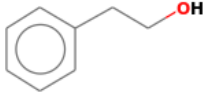
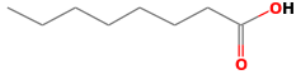
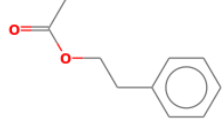
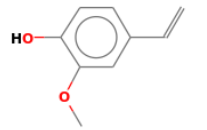
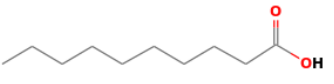


Şekil 27. Orijinal birada tanımlanan aroma maddeleri

Bu çalışmada uçuculuğu oldukça yüksek olan izoamil alkolün büyük bir kısmının dealkolizasyon işlemi sırasında uzaklaştığı belirlenmiştir. Ayrıca işlem görmemiş birada bulunan etil asetat, izoamil asetat ve etil kaproat tüm dealkolizasyon işlemleri sonunda tamamen tükenmiştir. Hammaddede 283.59 ± 2.31 µg/L düzeyinde bulunan izoamil alkol alkolsüz biralarda 0.18 ± 0.02 - 5.35 ± 0.09 µg/L düzeyinde tespit edilmiştir. Riu-Aumatell vd. (2014) yaptıkları piyasa araştırmasında İspanya’da tüketilen alkollü biralara ortalama izoamil alkol içeriğini 297.70 µg/L olarak tespit etmişlerdir.

Horacio vd. (2020) tarafından sürekli vakum distilasyonun işleminin etkisinin incelendiği simülasyon çalışmasında 60, 102 ve 200 mbar’da incelemeler yapılmış ve işlem sonucunda izoamil alkolün 0.14 - 0.36 µg/L düzeylerine indiği ve izoamil asetatın tükendiğini rapor etmişlerdir. Bu çalışma kapsamında kullandığımız işlem görmemiş biralarda izoamil asetatın 31.25 ± 0.38 µg/L olduğu tespit edilmiştir (Tablo 10 ve 11). Elde ettiğimiz sonuçlara göre ODVD ve VDD’de ürettiğimiz alkolsüz biralarda izoamil alkolün büyük çoğunluğunun uzaklaştığı ve izoamil asetatın tamamen kaybolduğu görülmüştür. İzoamil asetatın alkolsüz birada tamamen uzaklaştığı Branyik vd. (2012) tarafından da belirtilmektedir. Liguori vd. (2015) evaporatif pertraksiyon ile alkolsüz bira üretimini gerçekleştirdikleri çalışmada yüksek alkollerin uzaklaşmasının etanolün uzaklaşmasına benzediğini bildirmektedirler. Bu çalışmada tanımlanan 1-butanol,3-metil-(izoamilalkol) de benzer davranışı göstermektedir.

Tablo 9. Biralarda tanımlanan aroma maddeleri ve özellikleri

Bileşen	Aroma	Kimyasal Yapısı	MA	KN
Etil asetat	Tatlı, meyve		88.11	77.1
1-butanol, 3-metil- (izoamilalkol)	Muz, şarap		88.15	131
2-furanmetanol	Yanık koku, bitter tat		98.10	170
1-butanol, 3-metil-, asetat (izoamilasetat)	Tatlı, meyve, muz, armut		130.19	130.2
Benzaldehit	Acı badem		106.12	178.1
Hekzanoik asit, etil ester (etil kaproat)	Elma kabuğu		144.21	168
Limonen	Portakal koku		136.23	176
Benzenasetaldehit	Bal, tatlı, gül		120.15	195
Feniletıl alkol	Çiçek, gül		122.16	225
Oktanoik asit (kaprilik asit)	Ekşimsi		144.21	237
Asetik asit, 2-fenil ester (fenil etıl asetat)	Gül, bal, ahududu		164.20	232.6
2-metoksi-4-vinilfenol	Karabuğday		150.17	224
n-dekanoik asit (kaprik asit)	Keçi koku		172.26	269

Tablo 10. Alkolsüz biralardaki aroma maddelerinin miktarları (µg/L)

Basınç (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	1-butanol, 3-metil-	2-furanmetanol	Benzaldehit	Limonen	Benzen asetaldehit
100	VDD	2.84±0.21 ^{D,a}	1.84±0.10 ^{C,a}	1.73±0.08 ^{D,a}	1.38±0.09 ^{A,a}	2.13±0.17 ^{B,a}
	25	5.35±0.09 ^{A,a}	1.48±0.12 ^{A,a}	1.44±0.04 ^{A,a}	1.54±0.11 ^{A,a}	1.98±0.03 ^{AB,a}
	20	4.47±0.22 ^{B,a}	1.61±0.11 ^{A,a}	1.12±0.07 ^{B,a}	1.01±0.07 ^{B,a}	1.82±0.06 ^{A,a}
	15	0.62±0.07 ^{C,a}	2.84±0.12 ^{B,a}	2.53±0.13 ^{C,a}	1.06±0.09 ^{B,a}	1.77±0.18 ^{A,a}
150	VDD	1.25±0.15 ^{A,b}	1.76±0.10 ^{A,a}	1.38±0.07 ^{D,b}	1.39±0.07 ^{C,a}	2.08±0.10 ^{C,a}
	25	1.33±0.09 ^{A,b}	1.96±0.13 ^{A,b}	1.14±0.06 ^{A,b}	0.68±0.04 ^{A,b}	1.37±0.08 ^{A,b}
	20	0.18±0.02 ^{B,b}	1.32±0.18 ^{B,b}	1.79±0.13 ^{B,b}	0.68±0.09 ^{A,b}	1.79±0.09 ^{B,ab}
	15	0.21±0.03 ^{B,b}	1.22±0.11 ^{B,b}	0.78±0.03 ^{C,b}	0.54±0.04 ^{B,b}	1.47±0.05 ^{A,b}
200	VDD	0.48±0.11 ^{A,c}	3.23±0.15 ^{C,b}	1.15±0.11 ^{B,c}	1.14±0.16 ^{B,b}	1.99±0.16 ^{A,a}
	25	nd	2.17±0.13 ^{A,b}	1.90±0.06 ^{A,c}	0.96±0.05 ^{AB,c}	2.12±0.11 ^{A,a}
	20	nd	2.03±0.11 ^{A,c}	1.28±0.06 ^{B,a}	0.86±0.05 ^{A,c}	1.68±0.03 ^{B,a}
	15	nd	1.64±0.11 ^{B,c}	1.66±0.09 ^{C,c}	1.07±0.07 ^{B,a}	1.78±0.08 ^{B,a}
Bira		283.59±2.31	nd	0.62±0.05	1.34±0.12	1.20±0.04

^{A,B,C,D}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin aroma maddeleri üzerindeki etkileri,

^{a,b,c}: Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın aroma maddeleri üzerindeki etkilerini göstermektedir (p<0.05). nd: Tespit edilmedi

Tablo 11. Alkolsüz biralardaki aroma maddelerinin miktarları (µg/L)

Basınç (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	Feniletil alkol	Oktanoik asit	Asetik asit, 2-fenil ester	2-metoksi-4-vinilfenol	n-dekanoik asit
100	VDD	249.99±4.83 ^{B,a}	234.64±6.44 ^{D,a}	4.27±0.21 ^{D,a}	8.37±0.27 ^{D,a}	52.18±1.87 ^{C,a}
	25	187.38±0.78 ^{A,a}	359.77±3.33 ^{A,a}	8.30±0.11 ^{A,a}	10.21±0.11 ^{A,a}	81.41±1.46 ^{A,a}
	20	182.66±2.67 ^{A,a}	267.01±5.23 ^{B,a}	2.67±0.60 ^{B,a}	7.64±0.18 ^{B,a}	57.01±2.79 ^{B,a}
	15	182.53±1.07 ^{A,a}	306.59±5.03 ^{C,a}	1.49±0.19 ^{C,a}	13.52±0.46 ^{C,a}	49.54±1.94 ^{C,a}
150	VDD	231.60±3.53 ^{C,b}	241.96±4.53 ^{C,a}	2.55±0.22 ^{B,b}	7.07±0.08 ^{C,b}	46.47±1.34 ^{A,b}
	25	206.60±4.76 ^{A,b}	382.88±6.48 ^{A,b}	4.38±0.48 ^{A,b}	8.24±0.35 ^{A,b}	45.89±2.78 ^{A,b}
	20	197.53±5.76 ^{A,b}	378.65±7.00 ^{A,b}	4.34±0.32 ^{A,b}	12.73±0.79 ^{B,b}	55.47±2.97 ^{B,a}
	15	173.81±9.69 ^{B,a}	281.28±3.39 ^{B,b}	2.27±0.31 ^{B,b}	8.41±0.44 ^{A,b}	28.51±1.47 ^{C,b}
200	VDD	202.06±3.88 ^{C,c}	218.24±8.49 ^{B,b}	1.91±0.10 ^{C,c}	7.92±0.21 ^{A,c}	49.53±1.44 ^{C,ab}
	25	239.06±3.91 ^{A,c}	169.92±4.33 ^{A,c}	0.53±0.08 ^{A,c}	7.48±0.62 ^{A,b}	29.24±1.48 ^{A,c}
	20	218.73±7.44 ^{B,c}	169.50±7.22 ^{A,c}	0.44±0.07 ^{AB,c}	4.43±0.42 ^{B,c}	23.00±1.01 ^{B,b}
	15	225.72±6.39 ^{B,b}	172.88±3.04 ^{A,c}	0.35±0.05 ^{B,c}	4.97±0.12 ^{B,c}	22.48±1.25 ^{B,c}
Bira		139.95±3.09	221.69±3.70	43.66±1.38	5.43±0.28	16.40±0.70

^{A,B,C,D}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin aroma maddeleri üzerindeki etkileri,

^{a,b,c}: Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın aroma maddeleri üzerindeki etkilerini göstermektedir (p<0.05).

Andres-Iglesias vd. (2015) 102 ve 200 mbar'da vakum distilasyon yöntemiyle alkolsüz bira üretiminde 15'er dakika arayla aldıkları örneklerin aroma maddelerini incelemişler ve izoamil alkolün işlemin sonlarına doğru azalma eğilimi gösterdiği görülmüştür. İzoamil asetatın son üründe tamamen uzaklaştığı araştırmacılar tarafından bu çalışmada da tespit edilmiştir. Bu çalışmada da VDD ile 100, 150 ve 200 mbar'da üretilen alkolsüz biralarda izoamil alkol miktarı sırasıyla 2.84±0.21, 1.25±0.15 ve 0.48±0.11 µg/L olarak bulunmuştur. Uygulanan işlem basıncı arttıkça son ürünlerdeki kayıpların oranı da artmıştır.

Liguori vd. (2015) alkollü birada 200 µg/L olarak bulunan izoamil asetatın 30 µg/L'ye düştüğünü gözlemlemişlerdir. Biralarda aromayı oluşturan esterlerden biri olan etil hekzonat ise aynı çalışmada orijinal birada 20 µg/L olarak tespit edilirken tez kapsamında da işlem görmemiş biralarda 23.58±0.32 µg/L olarak hesaplanmıştır. Vastik vd. (2020) de çalışmalarında etil hekzonatın 4-160 µg/L arasında değişkenlik gösterdiğini belirlemişlerdir.

Andres-Iglesias vd. (2016) da etil asetatın düşük kaynama noktasından dolayı tamamen tükendiği belirtilirken yaptığımız çalışmada da aynı sonuçlar gözlemlenmiştir. İzamil asetat da (1-butanol, 3-metil-, asetat) son üründe tamamen tükenmiş olup ticari olarak satılan biralarda da konsantrasyonu çok yüksek değildir. Amil alkollerdeki (2- ve 3-metil-1-butanol) kayıpların yüksek olduğu belirtilirken bu çalışmada da izoamil alkolün (1-butanol, 3-metil-) büyük miktarı işlem sırasında kayba uğramıştır.

İzoamil asetat, etil hekzonatla beraber, uçuculuğu oldukça yüksek olan tatlı meyvemsi aromaya sahip olan etil asetat da bu çalışmada üretilen alkolsüz biralarda tamamen tükenmiştir. Montanari vd. (2009) 60 ve 150 mbar'da vakum disitilasyon yöntemi ile üretilen alkolsüz biralarda etil asetatın her iki işlem koşulunda da tamamen tükendiğini belirtmektedirler. Bu çalışmada da işlem görmemiş birada 23.12±0.12 µg/L etil asetat tespit edilmiştir. Riu-Aumatell vd. (2014) alkollü düşük alkollü ve alkolsüz biralarda etil asetat miktarını sırasıyla ortalama 14.95, 7.15 ve 2.39 µg/L olarak bulmuşlardır. Alkolsüz bira üzerine yapılan bir başka çalışmada etil hekzanoat (etil kaproat) alt ve üst fermantasyon biralarda sırasıyla 98.8 ve 156 µg/L düzeyinde tespit edilmiştir. 36°C'de vakum altında üretimi gerçekleştirilen alkolsüz biralarda son üründe 0.11 ve 0.70 µg/L düzeylerine inmiştir (Brendel vd., 2020).

Sonuç olarak işlem görmemiş birada bulunan etil asetat, izoamil asetat ve etil kaproat yapılan aroma profili analizi sonucu alkolsüz biralarda tespit edilmemiştir. Yapılan istatistiksel analizlere göre izoamil alkol üzerine basıncın ve voltaj gradientinin etkisi olduğu görülmüştür. VDD üretimlerinde işlem basıncı arttıkça son ürünlerdeki izoamil alkol miktarı da azalmıştır. ODVD üretimlerinde de 200 mbar'da tüm voltaj gradientlerinde tamamen uzaklaştığı görülmüştür. En yüksek izoamil alkol miktarı ODVD üretimlerinde 100 mbar ve 25 V/cm voltaj gradientinde tespit edilmiştir. Bu sonuçlar kısa işlem sürelerinin kalan izoamil alkol miktarında önemli olduğu görülmüştür. Voltaj gradienti düştükçe işlem süresi uzamış ve sonuç olarak daha fazla miktarda izoamil alkol uzaklaşmıştır. VDD üretimlerinde işlem süreleri daha uzun olmasına rağmen izoamil alkol kaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar da ODVD üretimlerinde uygulanan gerilimin buharlaşma işlemi hızlandırdığını göstermektedir.

2-furanmetanol işlem görmemiş birada tespit edilmezken alkolsüz biralarda üretim sırasında oluştuğu tespit edilmiştir. Alkolsüz bira üretimi üzerine yapılan bir derlemede 2-furanmetanolün (furfuril alkol) orijinal birada bulunduğu, 60 ve 150 mbar'da vakum evaporasyon yöntemiyle elde edilen alkolsüz biralarda miktarının azaldığı tespit edilirken 150 mbar'da üretilen örneklerde daha yüksek bulunmuştur (Montanari vd., 2009). Bir başka çalışmada ise İspanya'da satışa sunulan 8 farklı alkollü bira ve alkolsüz çeşitlerinin aroma kompozisyonu incelenmiş ve alkollü biralarda (%4.5-5.5 ABV) 2-furanmetanol içeriği ortalama 0.95 µg/L bulunurken, düşük alkollü (<%3) ve alkolsüz biralarda (<%1) sırasıyla 0.78 ve 1.16 µg/L olarak tespit edilmiştir (Riu-Aumatell vd., 2014). Bu sonuçlara göre ürettiğimiz alkolsüz biralarda 2-furanmetanol içeriği yapılan literatür çalışması kapsamında uyumlu bulunmuştur. İstatistiksel analiz sonuçlarına göre basınç ve voltaj gradientinin 2-furanmetanol oluşumuna etkili olduğu görülmüştür. 100 ve 200 mbar'da ODVD üretimlerinde 25 ve 20 V/cm voltaj gradienti uygulanmış örnekler arasında istatistiksel olarak bir fark gözlemlenmezken, aynı sonuçlar 150 mbar'da 20 ve 15 V/cm voltaj gradientlerinde görülmüştür. Sadece basıncın değişken olarak kullanıldığı VDD üretimlerinde ise işlem basıncı arttıkça 2-furanmetanol miktarının arttığı tespit edilmiştir.

Acı badem kokusuna sahip olan benzaldehit biranın aromasını oluşturan maddelerden biri olup tüketici beğenisi açısından olumlu özelliklere sahiptir (Lafontaine vd., 2020b). Ayrıca alkolsüz biralarda da karakteristik aromasını oluşturduğu araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır. Alkollü biralarda konsantrasyonunun 7.36 µg/L, düşük alkollü ve alkolsüz biralarda ise sırasıyla 20.15 ve 45.92 µg/L olduğu tespit edilmiştir (Riu-Aumatell vd., 2014). Farklı özel suşların kullanıldığı bir çalışmada ise üretilen biralarda benzaldehit miktarları 3 – 130 µg/L arasında değişmektedir (Vastik vd., 2020). Bu tez kapsamında üretilen alkolsüz biralarda da hammaddeye göre (0.62±0.05 µg/L) artışlar gerçekleşmiştir. Genel olarak ODVD üretimlerinde voltaj gradientindeki ve basınçtaki değişimin benzaldehit üzerine etkisi olduğu tespit edilmiştir. Sadece 20 V/cm'de 100 ve 200 mbar'da üretimlerde istatistiksel olarak bir fark gözlemlenmemiştir. VDD üretimlerinde ise basıncın etkili olduğu görülmüş ve basınç arttıkça benzaldehit miktarı azalmıştır.

Limonen portakal kokusuna sahip bir aroma maddesi olup Kuzey Amerika'da tüketilen biralarda üzerine yapılan bir araştırmada miktarındaki artışın tüketici beğenilirliği açısından negatif bir etkiye sahip olduğu belirtilmektedir (Lafontaine vd., 2020b). Ancak Almanya'da tüketilen alkolsüz biralarda üzerine yapılan bir başka çalışmada ise limonenin aromaya olumlu katkı sağladığı vurgulanmaktadır (Rettberg vd., 2022). Alkollü ve alkolsüz biralarda aroma profilinin incelendiği bir çalışmada alkollü biralarda limonen

miktarının ortalama 0.06 µg/L, alkolsüz biralarda ise 1.27 µg/L olduğu görülmüştür (Riu-Aumatell vd., 2014). Bu çalışma kapsamın üretilen alkolsüz biralarda limonen içeriği 0.54±0.04 – 1.54±0.11 µg/L aralığında tespit edilmiş olup incelenen çalışmalar ile benzerlik göstermektedir. Bu çalışmada da limonen içeriği işlem görmemiş biraya (1.34±0.12 µg/L) göre düşük veya yüksek çıktığı tespit edilmiştir. İstatistiksel analizlere göre ODVD üretimlerinde 200 mbar'daki üretimler hariç yüksek voltaj gradientlerinde daha yüksek çıktığı görülmektedir. VDD üretimlerinde ise 100 ve 150 mbar'daki üretimler benzerlik gösterirken 200 mbar'a göre daha yüksek çıkmıştır.

Alkolsüz bira üretiminde biyolojik yöntemlerden biri olan özel suşların kullanımı üzerine yapılan bir çalışmada benzenasetaldehit konsantrasyonu 17-58 µg/L düzeyinde tespit edilmiştir. Liguori vd. (2015) evaporatif pertraksiyon yönteminin kullanıldığı çalışmaları alkollü ve alkolsüz birada benzenasetaldehit (2-fenilasetaldehit) miktarını sırasıyla 51.2 ve 49.3 µg/L olarak bulmuşlardır. İşlem görmemiş birada benzenasetaldehit miktarı 1.20±0.04 µg/L iken alkolsüz biralarda 1.37±0.08 – 2.13±0.17 µg/L arasında değiştiği tespit edilmiş olup işlem görmemiş biraya göre artışlar olmuştur. ODVD üretimlerinde 100 mbar'da voltaj gradientinin bir etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmazken, 150 ve 200 mbar'da sırasıyla 20 ve 25 V/cm'deki üretimlerde farklılıklar tespit edilmiştir. Uygulanan basıncın da ODVD üretimlerinde etkili olduğu bazı durumlarda görülürken VDD üretimlerinde herhangi bir fark gözlemlenmemiştir.

Andres-Iglesias vd. (2016) feniletil alkolün gül ve tatlımsı bir aromaya sahip ve alkolsüz biralarda aromasını oluşturan ana madde olduğu araştırmacılar tarafından vurgularken tez çalışmasında da feniletil alkolün miktarı diğer aroma maddelerine göre yüksek bulunmuştur. Ayrıca aynı araştırmacılar feniletil alkolün dealkolizasyon prosesinde sıcaklık uygulamasının ve uzun işlem sürelerinin bir belirteci olarak kullanılabileceğini belirtmektedir. Montanari vd. (2009) 60 ve 150 mbar'da vakum distilasyon yöntemi ile üretilen alkolsüz biralarda feniletil alkol içeriğinin orijinal biraya göre çok az değişiklik gösterdiğini çalışmalarında rapor etmişlerdir. Riu-Aumatell vd. (2014) alkollü biralarda feniletil alkolün konsantrasyonunu ortalama 138.11 µg/L olarak belirlemişlerdir. Vastik vd. (2020) özel suş kullanarak ürettikleri alkolsüz biralarda feniletil alkolü 114-833 µg/L arasında tespit etmişlerdir. Bu tez kapsamında ise işlem görmemiş orijinal birada 139.95±3.09 µg/L olarak bulunmuştur. Feniletil alkolün ısıl işlem esnasından önce uzaklaştığı sonradan ise gerçekleşen reaksiyonlar ile oluştuğu Andres-Iglesias vd. (2015; 2016) tarafından rapor edilmektedir. Branyik vd. (2012) tarafından belirtildiğine göre de feniletil alkol miktarı alkolsüz birada orijinal biraya göre daha yüksek bulunmuştur. Bu çalışmada da üretilen alkolsüz biralarda feniletil alkol

miktarı işlem öncesine göre artış göstermektedir. ODVD’de üretilen alkolsüz biralarda bu artış %24.19-70.82 oranında olurken, VDD üretimlerinde %44.38 – 78.63 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre Andres-Iglesias vd. (2015) tarafından vurgulanan feniletil alkolün ısıtma işlem sırasında değişim gösterdiği tezi ile uyumluluk göstermektedir. Çalışmalarında vakum distilasyon sonucu üretilen alkolsüz biralarda başlangıca göre feniletil alkol miktarında %30-50 oranında artış gözlemlenmiştir.

Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre basınç ve voltaj gradientinin feniletil alkol miktarı üzerine etkili olduğu görülmüştür. VDD üretimlerinde basıncın tüm işlemlerde etkili olduğu görülürken aynı etki ODVD üretimlerinde de görülmüştür. Sadece 15 V/cm’de 150 ve 200 mbar üretimleri arasında istatistiksel olarak bir fark görülmemiştir. 100 mbar’da voltaj gradientinin feniletil alkol üzerinde bir etkisi bulunmazken, 150 ve 200 mbar’da farklılıklar tespit edilmiştir. Genel olarak bakıldığında ODVD üretimlerinde aynı basınç altında 25 V/cm voltaj gradienti uygulanan üretimlerin feniletil alkol miktarı daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeninin işlem sürelerinin kısa olmasından dolayı feniletil alkolün yeterince uzaklaşmadığı olarak düşünülmektedir.

Ayrıca 200 mbar’da ODVD ile üretimlerde tüm voltaj gradientlerinde 100 ve 150 mbar’a göre feniletil alkol daha yüksek miktarlarda tespit edilmiştir. Yine bu sonuçlara göre de Andres-Iglesias vd. (2016) tarafından feniletil alkolün dealkolizasyon aşamasında uygulanan aşırı ısıtma ve uzun işlem sürelerinin bir belirtici olabileceği tezini desteklemektedir. ODVD sisteminde 200 mbar’da işlem sıcaklığının diğerlerine göre daha yüksek olması ve VDD’deki işlemlerin daha uzun sürmesi feniletil alkolün daha yüksek çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Ekşimsi ve keçi kokusuna sahip yağ asitlerinden olan kaprilik ve kaprik asidin aromaya olumsuz özellik katan istenmeyen yağ asitlerinden olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmektedir (Bellut ve Arendt, 2019; Salanta vd., 2020). Jiang vd. (2017) 0.05 ve 0.06 MPa basınç ve 64-68°C işlem şartlarında vakum distilasyon yöntemi ile elde ettikleri alkolsüz biralarda ve ticari olarak satışa sunulan alkolsüz biralarda oktanoik asit (kaprilik asit) miktarının alkollü biralara kıyasla daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. 60 ve 150 mbar’da vakum distilasyon yönteminin kullanıldığı bir çalışmada ise kaprilik ve kaprik asit miktarı alkollü biraya göre düşüş göstermiştir (Montanari vd., 2009). Vastik vd. (2020) ise çalışmalarında kaprilik asit ve kaprik asit miktarlarını sırasıyla 98-286 µg/L ve 47-197 µg/L düzeylerinde tespit etmişlerdir. Blanco vd. (2016) düşük alkollü biralarda tanımladıkları aroma maddelerinden, yağ asitleri olan kaprilik asit (oktanoik asit) ve kaprik asidin (n-dekanoik asit) toplam pik alanı bakımından en fazla bulunan maddeler olduğunu rapor etmişlerdir. Normal biralarda bu oranın %75-80 olduğu belirtilmektedir.

Yapılan bu çalışmada da bu iki yağ asidinin pik alanının diğer aroma maddelerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İki yağ asidinin toplam pik alanın %50-70 aralığında değiştiği görülmüştür.

Biranın vakum distilasyon ile dealkolizasyonu üzerine çalışmalar sınırlı olup ohmik sistem ile dealkolizasyonuna dair çalışma bulunamamıştır. Bu nedenle ohmik sistemin etkisini anlayabilmek amacıyla farklı ürünler üzerine ohmik sistem ile yapılan çalışmalar incelenmiş olup etkileri anlaşılmaya ve yorumlanmaya çalışılmıştır. Kaprilik (C8:0) ve kaprik asit (C10:0) orta zincirli yağ asitleri olup ısıl işlem ile miktarları etkilenmektedir. Regula vd. (2005) çalışmalarında sütün pastörizasyonu sırasında (72°C/30s) kaprik asidin arttığını tespit etmişlerdir. Khan vd. (2017) pastörizasyon ve kaynatmanın bu yağ asitlerini arttırabileceğini, uzun zincirli yağ asitlerinin ısıl işlem ile kısa ve orta zincirli yağ asitlerine dönüşebileceğini belirtmektedirler. Cappato vd. (2018) Barbados kirazı aromalı peynir altı tozu içeceğinde yaptıkları çalışmada ohmik sistem ve konvansiyonel sistem kullanılarak gerçekleştirilen pastörizasyon sonucu kaprilik (C8:0) ve kaprik asit (C10:0) miktarlarının uygulanan farklı sistem şartlarına göre değişiklik gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Riu-Aumatell vd. (2014) rapor ettiğine göre ise alkollü bira, düşük alkollü bira ve alkolsüz biralarda kaprilik ve kaprik asit miktarları sırasıyla 85.38, 10.33 ve 23.10 µg/L ve 16.16, 4.42 ve 2.97 µg/L olarak bulunmuştur. Bu çalışmada da kaprilik asit miktarının kaprik asit miktarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Orijinal birada kaprilik ve kaprik asit miktarları 221.69 ± 3.70 ve 16.40 ± 0.70 µg/L konsantrasyonunda bulunmuştur.

Yapılan karşılaştırma testlerinde kaprilik asit miktarında VDD üretimlerinde 100 ve 150 mbar'da bir fark gözlemlenmezken 200 mbar'a göre daha yüksek bulunmuştur. ODVD üretimlerinde ise basınç değerlerindeki değişiminin kaprilik asit miktarı üzerine etkisi anlamlı çıkarken voltaj gradientindeki değişimin etkisi de farklılık göstermektedir. 100 ve 150 mbar'da voltaj gradientinin etkisi gözlemlenirken 200 mbar'da istatistiksel olarak bir farklılık tespit edilmemiştir.

VDD üretimlerinde basınçtaki değişimin kaprik asit üzerine de etkisi görülmüş olup 100 mbar'da farklılıklar tespit edilmiştir. ODVD üretimlerinde de basıncın ve voltaj gradientindeki değişimin birlikte etkili olduğu görülmektedir. Kaprilik asit miktarındaki değişimlere benzer şekilde 200 mbar'da ODVD üretimlerinin kaprik asit miktarının diğer basınç değerlerinde gerçekleştirilen işlemlere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Aynı voltaj gradientlerinde basınç değeri arttıkça kaprik asit miktarlarında düşüş yaşanmıştır.

2-feniletil asetat (Asetik asit, 2-fenil ester) biraya gül, bal, ahududu aroması veren esterlerden biridir. 36°C’de vakum altında termal dealkolizasyonun gerçekleştirildiği bir çalışmada 2-fenil asetatın miktarı işlem sonrası alt fermentasyon ile üretilmiş alkollü biralarda 695 µg/L’den 13.6 µg/L’ye, üst fermentasyon biralarda ise 789 µg/L’den 11.8 µg/L’ye düşmüştür (Brendel vd., 2020). Riu-Aumatell vd. (2014) alkollü, düşük alkollü ve alkolsüz biralarda 2-feniletil asetat konsantrasyonunu sırasıyla ortalama 83.71, 5.90 ve 7.10 µg/L olarak tespit etmişlerdir. Bir başka çalışmada özel suşlarla üretilen alkolsüz biralarda ise 8 – 992 µg/L düzeyinde saptanmıştır (Vastik vd., 2020). Tez kapsamında 2-fenil asetat işlem görmemiş birada 43.66±1.38 µg/L düzeyinde saptanmış olup literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Basınç ve voltaj gradientinin 2-fenil asetatın uzaklaşmasında etkili olduğu istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. VDD üretimlerinde basınç arttıkça 2-fenil asetat miktarı azalmıştır. ODVD üretimlerinde de voltaj gradienti azaldıkça dolayısıyla işlem süresi uzadıkça uzaklaşan 2-fenil asetat miktarı azalmaktadır.

2-metoksi-4-vinilfenol (4-vinilguaikol) üst fermentasyon biralarının karakteristik aroma maddesidir. Malt üretimi sırasında 80°C’nin altında gerçekleşen işlemlerde bile bu aroma maddesi 4-hidroksi-3-metoksi sinamik asitten uygulanan ısı işlem sonucu oluşmaktadır (Cui vd., 2010). 2-metoksi-4-vinilfenol oluşumunun aromaya olumsuz etki ettiği de bazı araştırmacılar tarafından vurgulanmaktadır (Bartolome vd., 2020, Bellut vd., 2019). Piyasa satışa sunulan biraların incelendiği bir çalışmada düşük alkolü ve alkolsüz biraların 4-vinilguaikol içeriğinin alkollü biraya göre düşük olduğu tespit edilmiştir (Riu-Aumatell vd., 2014). Bu çalışma kapsamında elde edilen verilere göre alkolsüz biraların 4-vinilguaikol içeriğinin işlem görmemiş biraya göre arttığı görülmektedir. Yapılan istatistiksel analizlere göre de uygulanan basıncın ve voltaj gradientinin işlemin sonucu etkilediği görülmektedir. Genel olarak her iki sistemde de uygulama basıncı arttıkça son ürünün 4-vinilguaikol içeriğinin 100 mbar’da gerçekleştirilen işlemlere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

4.6. Vikinal Diketon (Diasetil)

Vikinal diketonlar karbonil bileşiklerinden olup aroma profili açısından istenmeyen maddelerdir. 2,3-bütandion (diasetil) ve 2,3-pentandion vikinal diketonlar olup aroma açısından daha baskın olan diasetildir. Bu çalışmada da biraların diasetil miktarları belirlenmiştir (Tablo 12). Vikinal diketonlar α-asetolaktat ve α-asetohidroksibütiratın kimyasal oksidatif dekarboksilasyonu sonucu oluşmaktadır. Diasetil tereyağımsı bir aromaya sahip olup 0.10-0.15 ppm düzeylerinde eşik değerine sahiptir. 1 ppm’in üzerinde

peynirimsi bir aroma kazandırmaktadır. (Blanco vd., 2016). Diasetil yiyecek ve içeceklerde ısıtıl işlem aracılığıyla şeker ve lipitlerden oluşmaktadır (Shibamoto, 2014).

Martineau vd. (1994) 11 tane bira çeşidi ile gerçekleştirdikleri çalışmalarında biraların diasetil miktarlarını 0.002-0.1 µg/mL aralığında tespit etmişlerdir. Vakum distilasyon ve durdurulmuş fermantasyon yöntemlerinin kombinasyonun alkolsüz bira üretiminde kullanıldığı bir çalışmada yeni oluşan diasetillerin vakum distilasyon sonucu uzaklaştığı belirtilmektedir (Jiang vd., 2017). Vakum distilasyonun uygulandığı bir başka çalışmada 0.11 ppm diasetil içeren orijinal biranın 150 mbar 53°C’de işlem sonrası 0.08 ppm’e, 60 mbar 38°C’de işlem sonrası 0.10 ppm’e indiği belirtilmektedir. Yine aynı çalışmada piyasadaki alkolsüz biraların diasetil içeriği 0.04 – 1.40 ppm olarak bulunmuştur (Montanari vd., 2009). *Saccharomyces rouxii* ile alkolsüz bira üretiminde ise alkolsüz biraların diasetil içeriği 0.2-0.6 ppm arasında değiştiği tespit edilmiştir (Sohrabvandi vd., 2009). Bu çalışma kapsamında kullandığımız biranın diasetil miktarı 0.61±0.02 ppm olarak tespit edilmiş olup yapılan incelemelerde literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 12. Alkolsüz biraların VDK değerleri

Basınç (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	VDK (ppm)
100	VDD	0.55±0.02 ^{D,a}
	25	0.71±0.02 ^{A,a}
	20	0.64±0.01 ^{B,a}
	15	0.86±0.03 ^{C,a}
150	VDD	0.62±0.06 ^{C,ab}
	25	0.74±0.01 ^{A,a}
	20	0.74±0.01 ^{A,b}
	15	0.88±0.02 ^{B,a}
200	VDD	0.63±0.01 ^{B,b}
	25	0.70±0.06 ^{A,a}
	20	0.72±0.02 ^{A,b}
	15	0.69±0.02 ^{A,b}

^{A,B,C,D}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin VDK değeri üzerindeki etkileri, ^{a,b}: Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın VDK değeri üzerindeki etkilerini göstermektedir (p<0.05).

Basınç ve voltaj gradientinin bazı durumlarda etkili olduğu yapılan istatistiksel analizler sonucu görülmüştür. ODVD üretimlerinde 100 mbar’da voltaj gradienti arttıkça diasetil miktarlarında da bir artış görülmüştür. 150 ve 200 mbar’da 20 ve 25 V/cm voltaj gradientleri arasında istatistiksel olarak bir fark gözlemlenmezken 15 V/cm’de gerçekleştirilen üretimlerde diasetil içeriği farklı bulunmuştur. VDD üretimlerine ise 100 mbar’da üretilen örneklerde bir fark tespit edilmiş olup 150 ve 200 mbar’a göre daha düşük çıkmıştır. Tüm üretimler göz önüne alındığında sadece 100 mbar VDD üretimlerinde son üründe diasetil miktarı düşük çıkmıştır.

4.7. Acılık (Bitterness Unit, BU)

Acılık değeri izo- α -asitlerin toplam miktarını ifade eden olan BU (bitterness unit) olarak tanımlanır ve bira üretiminin önemli kalite parametrelerinden biridir (Popescu vd., 2013). Acılık biraya karakteristik aromasını kazandırmaktadır ve tüketiciler açısından farklı biraların aromasının tanımlanmasında önemlidir. İstatistiksel olarak da genel beğeni açısından acılık önemli bulunmaktadır. Alkolsüz biraların üretiminde iso- α -asitlerin eklenmesinin orijinal bira tadına yakınlaştırabileceği belirtilmektedir (Lafontaine vd., 2020b). Branyik vd. (2012) vakum retrifikasyon uygulanarak üretilmiş alkolsüz biraların acılık değerinin orijinal biraya az miktarda arttığını belirtmektedir. 24.9 acılık değerine sahip orijinal biranın dealkolizasyon sonunda 25.5 değerine çıktığı rapor edilmektedir. Bir başka çalışmada evaporatif pertraksiyon ile üretilen alkolsüz biraların acılık değeri ise 20.0'dan 17.0'ye düşmüştür (Liguori vd., 2015). Liguori vd. (2018) ince film evaporatör ile dealkolizasyon aşamasında da acılık değerinin değiştiğini belirtmektedirler. Osmotik distilasyon tekniğinin kullanıldığı bir başka çalışmada ise acılık değeri açısından biralar arasında istatistiksel olarak bir fark gözlemlenmemiştir (Loredana vd., 2018). Muller vd. (2020) alkolsüz bira üretiminde vakum evaporasyon işleminin acılık değerinde 1-2 birim düşüş yaratabileceğini vurgulamaktadır. Biranın pastörizasyonu üzerine yapılan bir çalışmada Alman ve Amerikan tipi aynı marka alkollü ve alkolsüz biraların işlem öncesi ve sonrası özelliklerindeki değişimler tespit edilmiştir. Bu değişim Alman tipi biralarda artış olarak belirlenirken alkollü ve alkolsüz biraların acılık değeri sırasıyla 24.9 ve 25.9 olarak bulunmuştur. Amerikan tipi biralarda ise azalma tespit edilmiş olup bu değerler 6.9 ve 5.6 olarak tespit edilmiştir. Üretim yöntemlerinin belirtilmediği bu çalışmada Alman tipi birada alkolsüz bira üretiminde acılık değeri artarken Amerikan tipi birada ise azalma gözlemlenmiştir (Rachon vd., 2021). Rettberg vd. (2022) farklı yöntemlerle üretilmiş Pilsener tipi alkolsüz biralar arasında vakum distilasyon yöntemi ile üretilmiş biraların genel olarak acılık değerinin diğerlerine oranla yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca aynı çalışmada acılığın alkolsüz biralarda şıramsı tadı maskeleyiği de vurgulanmaktadır.

Bu çalışmada işlem görmemiş biraların BU değeri 11.62 ± 0.10 olarak tespit edilmiştir (Tablo 13). Uluslararası Acılık Birim (International Bitterness Units, IBU) tablosuna bakıldığında biraların 8-100 arası BU değerlerine sahip olduğu görülmektedir. BU değerlerine bakıldığında aynı basınç altında voltaj gradientine göre farklılıkların az olduğu görülmektedir. 150 mbar'da voltaj gradientinin bir etkisi gözlemlenmezken 100 ve 200 mbar'da sadece 15 V/cm'de üretilenler istatistiksel olarak farklı bulunmuştur.

VDD üretimlerinde de 200 mbar'da gerçekleştirilen üretim sonucu acılık değeri farklı olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar göz önüne alındığında aynı basınç altında gerçekleştirilen üretimlerden VDD yöntemiyle olanların acılık değeri daha yüksek çıkmıştır. Çıkan bu sonuçlar neticesinde VDD üretimlerinde acılık değerinin artmasının uzun işlem sürelerine bağlı olduğu düşünülmektedir.

Tablo 13. Alkolsüz biraların acılık değeri

Basınç (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	Bitterness Unit BU
100	VDD	14.30±0.23 ^{C,a}
	25	12.33±0.13 ^{A,a}
	20	12.23±0.19 ^{A,a}
	15	13.00±0.05 ^{B,a}
150	VDD	14.40±0.23 ^{B,a}
	25	11.82±0.13 ^{A,b}
	20	11.93±0.15 ^{A,a}
	15	11.98±0.49 ^{A,b}
200	VDD	14.82±0.13 ^{C,b}
	25	12.17±0.18 ^{A,a}
	20	11.80±0.28 ^{A,a}
	15	11.22±0.23 ^{B,c}

^{A,B,C}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin BU değeri üzerindeki etkileri, ^{a,b,c}: Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın BU değeri üzerindeki etkilerini göstermektedir (p<0.05).

4.8. Renk (EBC)

Dealkolizasyon işlemi öncesi biranın EBC değeri 9.19±0.07 olarak bulunmuştur. Alkolsüz biraların renk değerlerinde işlem görmemiş biraya göre artmalar tespit edilmiştir. Alkolsüz biraların renk değerleri 9.25±0.22–10.28±0.23 EBC aralığında bulunmuştur (Tablo 14). VDD yönteminde basıncın ve ODVD üretimlerinde ise voltaj gradientinin istatistiksel olarak bir etkisi gözlemlenmemiştir.

Tablo 14. Alkolsüz biraların renk (EBC) değerleri

Basınç (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	EBC
100	VDD	10.28±0.23 ^{B,a}
	25	9.92±0.11 ^{A,a}
	20	9.61±0.18 ^{A,a}
	15	9.90±0.18 ^{A,a}
150	VDD	10.04±0.16 ^{B,a}
	25	9.25±0.22 ^{A,b}
	20	9.27±0.19 ^{A,a}
	15	9.59±0.24 ^{A,ab}
200	VDD	10.10±0.13 ^{B,a}
	25	9.28±0.17 ^{A,b}
	20	9.35±0.13 ^{A,a}
	15	9.41±0.19 ^{A,b}

^{A,B}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin EBC değeri üzerindeki etkileri, ^{a,b}: Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın EBC değeri üzerindeki etkilerini göstermektedir (p<0.05).

İleri osmoz defiltrasyon yöntemi ile alkolsüz bira üretimi yapılan bir çalışmada biranın renk değeri EBC cinsinden işlem sonunda 7.4'ten 6.9'a düşmüştür (Ambrosi vd., 2020). Farklı tip biraların osmotik distilasyonu ile dealkolizasyon aşamasında ise renk değerlerinde istatistiksel olarak bir fark tespit edilmemiştir (De Francesco vd., 2021). Osmotik distilasyonun kullanıldığı bir başka çalışmada ise renk değerlerinin orijinal biraya göre azaldığı belirtilmektedir (De Francesco vd., 2015, Loredena vd., 2018). Membran tekniklerinden bir başka yöntem olan evaporatif pertraksiyon yönteminin kullanıldığı bir çalışmada alkolsüz biraların renk değerinin orijinal biraya göre değişiminde istatistiksel olarak bir fark olmadığı görülmüştür (Liguori vd., 2015). Vakum retrifikasyon yönteminin kullanıldığı bir başka çalışmada ise renk değeri 8.4'ten 9.5'e yükselmiştir (Branyik vd., 2012). Düşen film evaporatör alkolsüz bira üretim yöntemlerinde kullanılan termal yöntemlerden biri olup bu yöntemle üretilen biraların renk değerinin işlem öncesine göre arttığı belirtilmektedir. Aynı çalışmada piyasadaki alkolsüz biraların renk değerinin 6.6 ile 11.5 EBC değerleri arasında değiştiği vurgulanmaktadır (Montanari vd., 2009). Potesil ve Zedek (2008) vakum distilasyon yöntemi ile ürettikleri alkolsüz biraların renk değerlerinin değişmediğini rapor etmişlerdir. Rettberg vd. (2022) piyasada vakum distilasyon yöntemi ile üretilmiş alkolsüz biraların renk değerini 8.3-9.8 EBC aralığında bulmuşlardır. Muller vd. (2020) vakum evaporasyon işleminin biranın renk değerini 0.5 – 1.5 EBC birim arttırdığını rapor etmişlerdir. Genel olarak membran tekniklerinin biranın renk değerini düşürdüğü termal yöntemlerin ise arttırdığı belirtilmektedir (Blanco vd., 2016). Bu çalışma kapsamında üretilen biraların da renk değerinde 0.06 – 1.09 birim bir artma meydana gelmiştir ve yapılan literatür incelemeleri neticesine termal yöntemin renk üzerine etkisi benzer bulunmuştur.

4.9. pH

İstatistiksel analiz sonuçlarına göre uygulanan voltaj gradienti ve basınca göre alkolsüz biraların pH'ları arasında bir fark gözlemlenmemiştir. Orijinal biranın pH'sı 4.17 ± 0.05 olarak bulunurken alkolsüz biraların pH'sı az miktarda artmıştır. Alcantara vd. (2016) ters osmoz ile alkolsüz bira üretiminde pH'nın değişmediğini belirtmektedirler. Piyasadaki alkolsüz biralar üzerine yapılan bir çalışmada vakum distilasyon yöntemi ile üretilmiş dört farklı alkolsüz biranın pH'sı 4.3-4.7 aralığında tespit edilmiştir (Rettberg vd., 2022). Vakum retrifikasyon uygulanarak üretilen alkolsüz biraların orijinale göre az miktarda arttığı da araştırmacılar tarafından rapor edilmektedir (Branyik et al., 2012). Muller vd. (2020) de uçucu organik asitlerin uzaklaşması sonucu pH değerinde 0.1-0.2'lik

bir artış olabileceği belirtilmektedir. Düşen film evaporatör ile gerçekleştirilen çalışmaların birinde pH değişmezken diğer çalışmada pH değeri artmıştır (Muller vd., 2017). Bu çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuş olup genel olarak alkolsüz biraların pH değeri 0.04 – 0.14 arasında değişen değerlerle artmıştır (Tablo 15). Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre de basınç ve voltaj gradientinin pH değeri üzerine herhangi bir etkisi gözlemlenmemiştir.

Tablo 15. Alkolsüz biraların pH değerleri

Basınç (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	pH
100	VDD	4.30±0.04 ^{A,a}
	25	4.31±0.08 ^{A,a}
	20	4.27±0.05 ^{A,a}
	15	4.26±0.03 ^{A,a}
150	VDD	4.25±0.02 ^{A,a}
	25	4.29±0.02 ^{A,a}
	20	4.23±0.07 ^{A,a}
	15	4.23±0.04 ^{A,a}
200	VDD	4.27±0.10 ^{A,a}
	25	4.24±0.05 ^{A,a}
	20	4.25±0.05 ^{A,a}
	15	4.24±0.06 ^{A,a}

^A: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin pH değeri üzerindeki etkileri,

^a: Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın pH değeri üzerindeki etkilerini göstermektedir (p<0.05).

4.10. Antioksidan Kapasite Analizleri

4.10.1. ABTS^{•+} Yöntemi ile Belirlenen Antioksidan Kapasite

Yapılan analizlere göre örneklerin ABTS değerleri trolox eşdeğeri cinsinden yapılmış olup mM cinsinden de Tablo 16’da verilmiştir. Bu sonuçlara göre üretilen alkolsüz biraların ABTS değerleri 411.88±3.68 - 483.49±3.31 mg TE/L ve 1.645±0.015 - 1.932±0.013 mM TE aralığında hesaplanmıştır. İşlem görmemiş birada ise bu değerler sırasıyla 486.56±4.46 mg TE/L ve 1.944±0.018 mM TE olarak tespit edilmiştir.

Breda vd. (2022) Portekiz’de üretilen biralar üzerine yaptıkları çalışmada biraların ABTS değerlerini 1.142 – 10.913 mM TE aralığında bulmuşlardır. Mitic vd. (2014) Sırbistan’da üretilen biralarda yaptıkları çalışmada ise 0.14 – 0.35 mM TE olarak belirlemişlerdir. Çeşitli biraların incelendiği bir başka çalışmada ise biraların ABTS değeri 606.4 – 1098.6 µM AAE ve 577.1 – 1189.5 µM TE olarak tespit edilmiştir (Tafulo vd., 2010). Bu sonuçlara göre tez kapsamında üretilen alkolsüz biraların ve işlem görmemiş biranın ABTS değerleri yapılan literatür araştırması sonucu elde edilen değerler ile uyumluluk göstermektedir.

Tablo 16. ABTS•+ yöntemi ile belirlenen antioksidan kapasite değerleri

Basınç (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	ABTS (mg TE/L)	ABTS (mM TE)
100	VDD	483.49±3.31 ^{D,a}	1.932±0.013 ^{D,a}
	25	448.66±1.54 ^{A,a}	1.792±0.006 ^{A,a}
	20	470.40±5.67 ^{B,a}	1.879±0.023 ^{B,a}
	15	419.10±5.48 ^{C,a}	1.675±0.022 ^{C,a}
150	VDD	472.20±3.57 ^{C,b}	1.887±0.014 ^{C,b}
	25	456.78±1.80 ^{A,b}	1.825±0.007 ^{A,b}
	20	458.61±7.55 ^{A,b}	1.832±0.030 ^{A,b}
	15	411.88±3.68 ^{B,a}	1.645±0.015 ^{B,a}
200	VDD	460.70±2.15 ^{A,c}	1.841±0.009 ^{A,c}
	25	456.48±2.40 ^{A,b}	1.824±0.010 ^{A,b}
	20	462.86±1.42 ^{A,ab}	1.849±0.006 ^{A,ab}
	15	417.94±7.75 ^{B,a}	1.670±0.031 ^{B,a}

^{A,B,C,D}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin ABTS değeri üzerindeki etkileri, ^{a,b}: Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın ABTS değeri üzerindeki etkilerini göstermektedir (p<0.05).

Tüm örnekler arasında bakıldığında ise ODVD sistemi ile üretilen örneklerde antioksidan kapasitedeki düşüş %3.32 – 15.35 arasında iken bu değer VDD ile üretilen örneklerde %0.63 – 10.84 arasında değişmektedir. Yapılan istatistiksel analizler sonucu voltaj gradienti ve basıncın ODVD üretimlerinde etkili olduğu görülürken VDD üretimlerinde de basıncın etkili olduğu görülmüştür. ODVD üretimlerinde aynı basınç altında 20 V/cm voltaj gradientindeki üretimler diğer voltaj gradientindeki üretimlere göre yüksek çıkmıştır.

Yüksek voltaj değerlerinde antioksidan kapasite değerlerinin daha düşük çıkmasının nedeninin uygulanan gerilimin oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırması olarak düşünülmektedir. Düşük voltaj değerlerinde ise ısıtma işlem süresinin uzamasından dolayı daha fazla ısıtma stresi maruz kalması bu düşüşün nedeni olarak düşünülmektedir. Isıtma işlemi uygulanan ürünlerde antioksidan aktivitelerinde değişim olabilmektedir. Herhangi bir etkinin görülmediği gibi aynı zamanda artma ve azalmalar da görülebilmektedir. Isıtma işlemin ilk aşamasında bir azalma olurken ilerleyen sürelerde yeni antioksidan özellikte maddeler oluşabilmektedir (Nicoli vd., 1999).

Yapılan literatür araştırmalarında alkolsüz bira üretiminde genellikle aroma üzerine yoğunlaşmış olup antioksidan kapasite gibi özellikler genellikle piyasada bulunan biralarda üzerine yapılan çalışmalara konu olmuştur. Biranın termal dealkolizasyon sonrası antioksidan kapasite gibi özelliklerinin incelendiği bir çalışmaya rastlanılmamış olup ayrıca ohmik destekli sistemin biranın dealkolizasyonunda kullanıldığına dair bir çalışma bulunamamıştır. Benzer etkilerin nedenini anlamak amacıyla meyve suyu benzeri gıdalarda yapılan çalışmalar incelenmiş olup elde edilen sonuçlar değişkenlik

göstermektedir. Antioksidan özelliklerinin değişmediği gibi arttığını vurgulayan çalışmalar da mevcuttur. Bunun nedeni de gıda matrisinin karmaşık olması, birçok farklı maddenin birbiri ile reaksiyona girmesi olarak düşünülmektedir. Ayrıca ohmik sistemlerde sıcaklık dışında uygulanan gerilim kimyasal reaksiyonların hızına da etki etmektedir.

Vişne suyu konsantresinde konvansiyonel yöntem ile ohmik evaporasyonun (10, 12 ve 14 V/cm) karşılaştırıldığı bir çalışmada iki yöntem arasında askorbik asit cinsinden antioksidan aktivite değerlerinde bir fark gözlemlenmemiş olup hammaddeye göre düşüş yaşanmıştır (Sabanci and Icier, 2019). Bir başka çalışmada portakal ve domates suyunun ohmik yöntem (30-40 V/cm) ile pastörizasyonunda ise konvansiyonel yöntemle göre C vitamini kaybı daha az olmuştur (Lee vd., 2012). Kavun suyuna mikrodalga (400 ve 800 W 110 s) ve ohmik ısıtma (100 ve 200 V 110 s) yöntemi ile uygulanan pastörizasyon işleminin etkilerinin incelendiği bir çalışmada C vitamini miktarında işlem öncesine göre düşüşler tespit edilmiştir. Konvansiyonel yöntemle bu düşüş %30 olarak tespit edilirken mikrodalga ve ohmik sistemde bu oran %38-50 arasında gerçekleşmiştir. Uygulanan yöntemlere göre işlem basamaklarının farklılık göstermesinden dolayı son üründe değişimler olabilmektedir. Ohmik ısıtma sırasında da voltaj gradienti arttıkça oksijen varlığında artan sıcaklık ve oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar ile C vitamini yıkımı hızlanabilmektedir (Hashemi vd., 2019).

Bu çalışmada da tüm ODVD üretimleri göz önüne alındığında yüzdesel olarak VDD üretimlerine göre antioksidan kapasitede daha fazla kayıp yaşanmıştır. Burada yukarıda vurgulandığı gibi uygulanan gerilimin oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırdığı düşünülmektedir. Ayrıca 20 V/cm voltaj gradientindeki üretimler 15 ve 25 V/cm'ye göre daha yüksek antioksidan kapasiteye sahiptir. 25 V/cm'de yüksek voltaj gradientinin olumsuz etkisi görülürken 15 V/cm'de işlem sürelerinin uzaması antioksidan kapasite üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. VDD üretimlerinde değişen basınca bağlı olarak antioksidan kapasitede değişimler yaşanmıştır. Uygulama basıncı arttıkça antioksidan kapasitede bir azalma yaşanmıştır. ODVD üretimlerinde ise basıncın belirgin bir etkisi görülmemiştir. Bunun nedeninin işlem sürelerinin birbirine yakın ve kısa olması olduğu düşünülmektedir.

4.10.2. DPPH Yöntemi ile Belirlenen Antioksidan Kapasite

DPPH yöntemi ile belirlenen antioksidan kapasite trolox eşdeğeri cinsinden hesaplanmış olup mM cinsinden de Tablo 17'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre üretilen alkolsüz biralardan DPPH değerleri 125.08 ± 1.97 – 140.56 ± 2.09 mg TE/L olarak bulunmuştur. Aynı zamanda trolox eşdeğeri bakımından 0.500 ± 0.008 – 0.562 ± 0.009 mM

TE olarak hesaplanmıştır. İşlem görmemiş birada ise değerler sırasıyla 145.06 ± 0.96 mg TE/L ve 0.579 ± 0.004 mM TE olarak tespit edilmiştir.

Tablo 17. DPPH yöntemi ile belirlenen antioksidan kapasite değerleri

Basınç (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	DPPH (mg TE/L)	DPPH (mM TE)
100	VDD	$140.56 \pm 2.09^{C,a}$	$0.562 \pm 0.009^{C,a}$
	25	$128.91 \pm 0.28^{A,ab}$	$0.515 \pm 0.001^{A,ab}$
	20	$135.32 \pm 1.27^{B,a}$	$0.541 \pm 0.005^{B,a}$
	15	$126.64 \pm 1.05^{A,a}$	$0.506 \pm 0.004^{A,a}$
150	VDD	$135.17 \pm 2.71^{B,b}$	$0.540 \pm 0.011^{B,b}$
	25	$125.08 \pm 1.97^{A,a}$	$0.500 \pm 0.008^{A,a}$
	20	$135.53 \pm 0.79^{B,a}$	$0.542 \pm 0.003^{B,a}$
	15	$130.82 \pm 1.63^{C,b}$	$0.523 \pm 0.007^{C,b}$
200	VDD	$135.52 \pm 1.27^{BC,b}$	$0.541 \pm 0.005^{BC,b}$
	25	$131.11 \pm 3.46^{AB,b}$	$0.524 \pm 0.014^{AB,b}$
	20	$138.26 \pm 2.73^{C,a}$	$0.552 \pm 0.011^{C,a}$
	15	$129.06 \pm 2.11^{A,ab}$	$0.516 \pm 0.009^{A,ab}$

^{A,B,C}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin DPPH değeri üzerindeki etkileri, ^{a,b}: Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın DPPH değeri üzerindeki etkilerini göstermektedir ($p < 0.05$).

Breda vd. (2022) Portekiz’de üretilen biralar üzerine yaptıkları çalışmada biraların DPPH değerlerini 0.850 – 12.109 mM TE aralığında bulmuşlardır. Osmotik distilasyon ile alkolsüz bira üretiminin gerçekleştirildiği bir çalışmada örneklerin antioksidan kapasite değerleri DPPH yöntemi ile 747.9 – 800.3 μ M TE olarak tespit edilmiştir (Petrucchi vd., 2021). Meksika’da satışa sunulan biralar üzerine yapılan bir çalışmada da biraların antioksidan kapasite değerleri 432-520 μ M TE olarak hesaplanmıştır (Nino-Medina vd., 2017). Mitic vd. (2014) Sırbistan’da üretilen biralarda yaptıkları çalışmada ise antioksidan kapasitelerin 0.33 – 0.83 mM TE aralığında değiştiğini belirlemişlerdir. Çeşitli biraların incelendiği bir başka çalışmada ise biraların DPPH değeri 747.1 – 2184 μ M AAE ve 725.1 – 2053 μ M TE olarak tespit edilmiştir (Tafulo vd., 2010). İncelenen bu çalışmalara göre tez kapsamında üretilen alkolsüz biraların DPPH yöntemi ile belirlenen antioksidan kapasite özelliklerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

VDD üretimlerinde 100 mbar’da üretilenler diğer basınç değerlerinde üretilenlere göre farklı bulunmuştur ($p < 0.05$). ODVD üretimlerinde ise daha çok voltaj gradientinin etkili olduğu tespit edilmiştir. 20 V/cm şartlarında yapılan üretimlerin DPPH değeri diğer voltaj gradientlerinde yapılan üretilere göre daha yüksek bulunmuştur. ODVD üretimlerinde aynı voltaj gradientlerinde farklı basınçlarda üretilen örneklerin antioksidan kapasitelerinde bir fark görülmemiştir ($p < 0.05$).

Antioksidan kapasite özelliği gösteren maddeler bazen işlemin ilk aşamalarında azalma gösterirken daha sonra oluşan yeni antioksidan maddeler ile toplam antioksidan

kapasite artabilmektedir (Nayak vd., 2015). Ohmik işlem sürelerinin kısa olmasından dolayı döner evaporatörde üretilen örneklerle göre genel olarak antioksidan kapasitede bir azalma gözlemlenmiştir. VDD üretimlerinde işlem süreleri daha uzun olduğu için işlem sonuna doğru yeni antioksidan maddelerin oluştuğu düşünülmektedir. Genel olarak ohmik destekli sistemde üretilen alkolsüz biralarda işlem görmemiş biraya göre %4.69-13.80 bir azalma olurken döner vakum evaporatörde üretilen örneklerde bu oran %3.10 - 6.82 olmuştur.

Darvishi vd. (2020a) üzüm suyunun konsantrasyonunda geleneksel yöntem ve ohmik ısıtma yönteminin (15, 20, 25 ve 30 V/cm) kullanıldığı çalışmalarında iki yöntemle elde edilen ürünlerin DPPH metoduyla tayin edilen antioksidan kapasite özelliklerinde bir fark olmadığı ancak hammaddeye göre azalma olduğunu rapor etmişlerdir. Aynı voltaj gradientlerinin kivi suyu konsantrasyonunda kullanıldığı bir başka çalışmada ise DPPH yöntemiyle tespit edilen antioksidan aktivite değerlerinde uygulanan voltaj gradientine göre farklılıklar tespit edilmiştir (Darvishi vd., 2021). Kırmızı ejder meyvesi suyunda yapılan bir çalışmada meyve suyu 20°C'den 85°C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 60 s tutularak konvansiyonel yöntem ve ohmik yöntem (30 V/cm) ile pastörize edilmiştir. Antioksidan aktivite değerleri %DPPH inhibisyonu olarak ifade edilirken ohmik yöntem uygulanan ürünün hammadde ile aynı antioksidan özelliklere sahip olduğu görülürken konvansiyonel yöntemde düşüş tespit edilmiştir (Doan vd., 2023). İşlem süresi, voltaj gradienti, basınç ve dolayısıyla uygulanan sıcaklık değerlerinin değişken olduğu bu çalışmada farklılıklar tespit edilmiştir. Yapılan literatür incelemesinde ohmik sistem ve konvansiyonel sistem karşılaştırılırken farklı sonuçların elde edildiği görülmüştür. Gıdanın doğal yapısının karmaşık olması, uygulanan aynı voltaj gradientlerinin ürün değiştikçe farklı sonuçlara yol açtığı yapılan literatür incelemelerinde görülmüştür. Bu durum ohmik sistem üzerine yapılan çalışmaların artması ve daha ayrıntılı incelemelerin yapılması gerekliliğini göstermektedir.

4.10.3. FRAP Yöntemi ile Belirlenen Antioksidan Kapasite

Alkolsüz biraların FRAP yöntemi ile tespit edilen antioksidan kapasite değerleri mg FeSO₄/L ve mM FeSO₄ olarak sırasıyla, 377.69±4.97 - 471.53±2.66 ve 2.49±0.03 - 3.10±0.02 olarak tespit edilmiştir (Tablo 18). İşlem öncesi orijinal biranın ise sırasıyla aynı değerler 507.09±10.13 mg FeSO₄/L ve 3.34±0.07 mM FeSO₄ olarak bulunmuştur. FRAP yöntemi ile tespit edilen antioksidan aktivite değerlerindeki değişim hammaddeye göre ODVD üretimlerinde %14.89 - 25.52 ve VDD üretimlerinde %7.01 – 15.57'lik bir azalma şeklinde gerçekleşmiştir. VDD üretimlerinde uygulanan basınç değerinin etkili

olduğu istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. ODVD üretimlerinde aynı voltaj gradientinde basıncın etkili olduğu tespit edilirken voltaj gradientindeki değişimin etkisi sadece 100 mbar’da gözlemlenmiştir.

Tablo 18. FRAP yöntemi ile belirlenen antioksidan kapasite değerleri

Basıncı (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	FRAP (mg FeSO ₄ /L)	FRAP (mM FeSO ₄)
100	VDD	471.53±2.66 ^{A,a}	3.10±0.02 ^{A,a}
	25	416.93±0.82 ^{B,a}	2.74±0.01 ^{B,a}
	20	431.56±2.03 ^{A,a}	2.84±0.02 ^{A,a}
	15	409.45±12.77 ^{C,a}	2.70±0.08 ^{C,a}
150	VDD	440.71±1.65 ^{B,b}	2.90±0.01 ^{B,b}
	25	408.47±3.88 ^{A,b}	2.69±0.03 ^{A,b}
	20	406.24±2.71 ^{A,b}	2.67±0.02 ^{A,b}
	15	401.22±11.05 ^{A,a}	2.64±0.08 ^{A,a}
200	VDD	428.14±5.79 ^{B,c}	2.82±0.04 ^{B,c}
	25	380.20±3.43 ^{A,c}	2.50±0.03 ^{A,c}
	20	377.69±4.97 ^{A,c}	2.49±0.03 ^{A,c}
	15	377.71±5.00 ^{A,b}	2.49±0.03 ^{A,b}

^{A,B,C}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin FRAP değeri üzerindeki etkileri, ^{a,b,c}:küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın FRAP değeri üzerindeki etkilerini göstermektedir (p<0.05).

Havuç suyunun pastörizasyonu üzerine yapılan bir çalışmada konvansiyonel ve ohmik yöntem karşılaştırılmıştır. Pastörizasyon koşulları olarak 80°C ve 7 dakika sıcaklık-süre kombinasyonu kullanılırken ohmik yöntem için 120 V/cm voltaj gradienti uygulanmıştır. Her iki yöntemde de hammaddeye göre artma gözlemlenirken ohmik ısıtma uygulanan örneklerin FRAP değeri konvansiyonel yöntemde göre daha yüksek çıkmıştır (Rodriguez vd., 2021). Bir başka çalışmada Barbados kirazı aromalı peynir altı suyu tozu içeceğin farklı şartlar altında ohmik sistemde ve konvansiyonel yöntem ile pastörizasyonu gerçekleştirilerek üründe meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bu amaçla ohmik sistemde 60 Hz’de 45, 60 ve 80 V; 25 V’de 10, 100 ve 1000 Hz ve konvansiyonel yöntemde 65°C 30 dakika sistem şartlarında pastörizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. FRAP yöntemi ile yapılan antioksidan kapasite analizlerinde konvansiyonel yöntem uygulanan ürünlerin antioksidan kapasiteleri Trolox eşdeğeri bakımından 248.15 µg/g olarak tespit edilirken, en düşük değer 196.27 µg/g olarak 80V-60 Hz ohmik sistem şartlarında bulunmuştur (Cappato vd., 2018). Aynı ohmik ve konvansiyonel yöntem şartlarının ahududu aromalı peynir altı suyu tozu içeceğinde uygulandığı bir başka çalışmada ise FRAP yöntemi ile tespit edilen antioksidan aktivite değerleri en düşük, konvansiyonel yöntemde Trolox eşdeğeri olarak 32.63 TE/g, en yüksek ise ohmik sistemde 1000 Hz-25 V’de 46.53 TE/g olarak tespit edilmiştir (Ferreira vd., 2019).

4.10.4. Fosfomolibdat Reaktifli ile Belirlenen Antioksidan Kapasite

Fosfomolibdat reaktifli ile tayin edilen toplam antioksidan aktivite sonuçları askorbik asit cinsinden hesaplanmıştır. Örneklerin toplam antioksidan kapasiteleri 311.38 ± 8.08 - 402.95 ± 7.20 mg AAE/L aralığında bulunmuştur. İşlem öncesi ise biranın toplam antioksidan kapasite değeri ise 439.95 ± 1.60 mg AAE/L olarak tespit edilmiştir (Tablo 19). Pal vd. (2022) yıldız meyvesinin farklı oranlarda bira üretiminde kullanıldığı bir çalışmada meyve eklenmemiş kontrol örneğinde toplam antioksidan kapasiteyi askorbik asit cinsinden 378 mg AAE/L olarak hesaplamışlardır. Fosfomolibdat reaktifli ile biranın antioksidan kapasitesinin belirlendiği çalışmalar sınırlıdır. Bu çalışmada da işlem görmemiş biranın fosfomolibdat reaktifli ile tayin edilen toplam antioksidan kapasitesi değeri incelenen literatür ile uyumluluk göstermektedir.

Karşılaştırma testlerine göre VDD üretimlerinde basıncın etkili olduğu görülmüş olup basınç arttıkça toplam antioksidan kapasite azalmıştır. ODVD üretimlerinde ise aynı basınç altında voltaj gradientinin etkili olduğu görülmüş olup tüm ODVD üretimleri göz önüne alındığında 20 V/cm'de yapılan üretimlerin antioksidan kapasitesi diğer voltaj gradeintlerine göre daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuçlar da diğer antioksidan kapasite belirleme yöntemlerinde elde edilen sonuçlarda vurgulanan, yüksek voltaj gradientinin oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırdığı ve düşük voltaj gradientinin ise işlem süresinin uzattığı dolayısıyla daha uzun süre ısıl strese maruz bıraktığı görüşünü desteklemektedir. Kantalup suyunun ohmik ısıtma ile pastörizasyonu üzerine yapılan bir çalışmada 100 ve 200 V değerlerinde gerçekleştirilen işlemlerde C vitaminindeki kaybın 200 V'de daha fazla olduğu görülmüştür. Araştırmacılar voltaj gradienti arttıkça elektrokimyasal reaksiyonlardan dolayı askorbik asit yıkımının daha fazla olduğunu ve bu reaksiyonların oksijen varlığında askorbik asit yıkımını katalize ettiğini belirtilmektedir (Hashemi vd., 2019). Gıda işleme sırasında ısıtma süresine bağlı olarak antioksidan kapasitede değişimler meydana gelmektedir. Belli bir noktaya kadar ısıtma süresi arttıkça antioksidan kapasitede azalma gözlemlenmektedir (Nicoli vd., 1999). Toplam antioksidan kapasitedeki azalma ODVD sisteminde üretilen ürünlerde %22.28 – 29.23, VDE üretimlerinde ise %8.41 – 22.18 aralığında gerçekleşmiştir.

Tablo 19. Fosfomolibdat reaktifili ile belirlenen antioksidan kapasite değerleri

Basınç (mbar)	Voltaaj Gradienti (V/cm)	TAK (mg AAE/L)
100	VDD	402.95±7.20 ^{C,a}
	25	316.19±4.68 ^{A,a}
	20	341.91±3.67 ^{B,a}
	15	326.62±6.52 ^{A,a}
150	VDD	393.95±5.72 ^{D,a}
	25	315.69±2.94 ^{A,a}
	20	334.87±2.20 ^{B,b}
	15	324.04±5.24 ^{C,a}
200	VDD	342.38±2.79 ^{C,b}
	25	311.38±8.08 ^{A,a}
	20	333.26±2.39 ^{BC,b}
	15	326.27±5.97 ^{B,a}

^{A,B,C,D}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaaj gradientinin toplam antioksidan kapasite üzerindeki etkileri,

^{a,b}: Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaaj gradientinde basıncın toplam antioksidan kapasite üzerindeki etkilerini göstermektedir (p<0.05).

4.11. Toplam Flavonoid

Örneklerin ve hammaddenin toplam flavonoid içeriği kateşin eşdeğeri olarak hesaplanmıştır. Üretilen alkolsüz bira örneklerinin toplam flavonoid içeriği kateşin eşdeğeri olarak 74.40±3.12 - 82.20±2.43 mg/L aralığında değişkenlik göstermiştir (Tablo 20). İşlem görmemiş birada ise 82.60±2.95 mg/L olarak belirlenmiştir. Portekiz’de üretilen biralar üzerine yapılan bir çalışmada biraların toplam flavonoid içeriği kateşin cinsinden 0.054-0.750 g/L olarak tespit edilmiştir (Breda vd., 2022). Yine bir başka çalışmada Portekiz’de satılan ticari biraların toplam flavonoid içeriği 0.02-0.15 g/L olarak bulunmuştur (Gouvinhas vd., 2021). Meksika’da tüketilen biraların fenolik madde içeriklerinin araştırıldığı bir çalışmada ise örneklerin flavonoid madde içeriği kateşin cinsinden 14-160 mg/L olarak hesaplanmıştır (Nino-Medina vd., 2017). Biraların üretiminde farklı maltlar ve tahıllar kullanılabildiği gibi aroma verici çeşitli maddeler de eklenmektedir. Eklenen bu maddelerin biraların fenolik ve flavonoid içeriğini etkilemektedir. Ancak karşılaştırma yapılması açısından yapılan literatür araştırmalarına göre bu çalışmada kullandığımız ve ürettiğimiz biraların flavonoid içeriği literatür ile uyumlu bulunmuştur.

Tablo 20. Alkolsüz biralaraın toplam flavonoid içerikleri

Basınç (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	Kateşin (mg /L)
100	VDD	82.20±2.43 ^{B,a}
	25	80.87±2.53 ^{AB,a}
	20	82.20±2.31 ^{B,a}
	15	76.87±0.81 ^{A,ab}
150	VDD	82.00±1.74 ^{B,a}
	25	76.47±2.80 ^{A,a}
	20	74.40±3.12 ^{A,b}
	15	76.20±1.11 ^{A,a}
200	VDD	77.00±0.72 ^{A,b}
	25	78.47±1.10 ^{A,a}
	20	77.07±0.61 ^{A,b}
	15	78.67±0.83 ^{A,b}

^{A,B}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin toplam flavonoid üzerindeki etkileri,

^{a,b,c}: Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basının toplam flavonoid üzerindeki etkilerini göstermektedir (p<0.05).

Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre VDD üretimlerinde sadece 200 mbar’daki üretimler farklılık göstermiş olup 100 ve 150 mbar’a göre düşüş yaşınamıştır. ODVD üretimlerinde 150 ve 200 mbar’da istatistiksel olarak voltaj gradientinin bir etkisi gözlemlenmemiştir. Yine aynı şekilde aynı voltaj gradientinde basının etkisi incelendiğinde 25 V/cm’de bir fark görülmezken diğerk voltaj gradientlerinde az miktarda değişimler tespit edilmiştir. Toplam kayıplara bakıldığında, ODVD ile üretilen örneklerde flavonoid miktarındaki düşüş %0 -9.93 arasında, VDD üretimlerinde ise bu değer %0.48 - 6.78 olarak belirlenmiştir.

Bignay suyunun ohmik ısıtma esnasında antosiyanin, flavonoid ve toplam fenolik madde miktarının incelendiği bir çalışmada flavonoidlerin parçalanmasının sıcaklıktan ziyade uzun işlem sürelerinden etkilendiği belirtilmektedir. Flavonoid maddelerin ohmik ısıtma esnasında değişiminin incelendiği çalışmaların kısıtlı olduğunun vurgulandığı bu çalışmada flavonoidlerin bozulma hızının düşük olduğu belirtilmektedir (Hardinasinta vd., 2022). Tez kapsamında da diğerklerine nispeten daha kısa sürelerde gerçekleşen işlemlerde flavonoid içeriğinin hammaddeye yakın olduğu görülmüştür. Ancak 150 ve 200 mbar’da ohmik destekli sistemde üretilen örneklerde daha düşük çıkmasının nedenini hem sıcaklık hem de uygulanan gerilimin kimyasal oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırması olarak düşündürmektedir. Normalde yenilikçi ısıl teknolojilerinin besinsel değerlerin korunmasında konvansiyonel yöntemlere göre daha iyi koruma eğiliminde olması beklenirken bu sonucun mutlak doğru olmadığı bazı araştırmacılar tarafından vurgulanmaktadır. Ancak genel olarak düşük sıcaklık ve kısa süreli uygulanan işlemlerde flavonoidler daha iyi korunmaktadır (Fu vd., 2021).

4.12. Toplam Fenolik Madde

Örneklerin toplam fenolik madde içeriği gallik asit cinsinden hesaplanmıştır. Hammaddenin toplam fenolik madde içeriği 426.37 ± 3.27 mg/L olarak tespit edilmiştir. Örneklerin toplam fenolik madde içeriği ise 339.36 ± 4.24 - 415.25 ± 4.96 mg/L arasında değişmektedir (Tablo 21).

Tablo 21. Alkolsüz biraların toplam fenolik madde içeriği

Basınç (mbar)	Voltaj Gradienti (V/cm)	Toplam Fenolik Madde (GAE mg /L)
100	VDD	$410.09 \pm 5.36^{B,a}$
	25	$381.25 \pm 12.10^{A,a}$
	20	$415.25 \pm 4.96^{B,a}$
	15	$372.35 \pm 2.68^{A,a}$
150	VDD	$391.22 \pm 6.10^{B,b}$
	25	$354.50 \pm 3.70^{A,b}$
	20	$395.05 \pm 4.38^{B,b}$
	15	$351.98 \pm 5.93^{A,b}$
200	VDD	$377.63 \pm 4.26^{B,c}$
	25	$360.10 \pm 5.45^{A,b}$
	20	$382.04 \pm 12.08^{B,b}$
	15	$339.36 \pm 4.24^{C,c}$

^{A,B,C}: Aynı sütundaki büyük harfler aynı basınç altında voltaj gradientinin toplam fenolik madde üzerindeki etkileri,

^{a,b,c}: Aynı sütundaki küçük harfler ise aynı voltaj gradientinde basıncın toplam fenolik madde üzerindeki etkilerini göstermektedir ($p < 0.05$).

Petrucci vd. (2021) çalışmalarında inceledikleri biraların fenolik madde içeriğini gallik asit cinsinden $361.3 - 463.7$ mg/L olarak bulmuşlardır. Bir başka çalışmada ise biraların toplam fenolik madde içeriği $0.303 - 1.614$ g GAE/L olarak tespit edilmiştir (Breda vd., 2022). Gouvinhas vd. (2021) Portekiz’de tüketilen biraların toplam fenolik madde içeriklerini $0.15 - 0.82$ g GAE/L olarak belirlerken, Mitic vd. (2014) Sırbistan’da satışa sunulan biraların toplam fenolik madde içeriklerini $330.41 - 545.32$ mg GAE/L aralığında hesaplamışlardır. Tez kapsamında kullanılan işlem görmemiş biranın ve üretilen alkolsüz biraların toplam fenolik madde içeriği de literatür ile uyumlu bulunmuştur. ODVD sistemi ile üretilen örneklerdeki toplam fenolik maddedeki düşüş $\%2.61 - 20.41$ arasında değişirken bu oran VDD ile üretilen örneklerde $\%3.82 - 11.43$ arasında gerçekleşmiştir.

Karşılaştırma testlerine göre VDD üretimlerinde basıncın etkili olduğu gözlemlenirken basınç arttıkça toplam fenolik madde içeriği azalmıştır. Genel olarak ODVD üretimlerinde aynı basınç altında voltaj gradetinin etkisi 20 V/cm’de görülmüş olup 15 ve 25 V/cm uygulanan işlemler arasında istatistiksel olarak bir fark gözlemlenmemiştir. 25 V/cm koşulunda düşük çıkmasının nedeninin uygulanan

gerilimin, 15 V/cm'de ise daha uzun işlem sürelerinde gerçekleşmesinin oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırması olarak düşünülmektedir.

Yapılan literatür araştırmalarına göre termal dealkolizasyon sonrası üretilen alkolsüz biralardan fenolik madde içeriğine dair bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Normal bira ile piyasada satılan alkolsüz biralardan fenolik içeriklerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada ise alkolsüz biralardan fenolik madde içeriğinin daha düşük olduğu görülmüştür. Ancak bu çalışmada alkolsüz biralardan hangi yöntemle üretildiğine değinilmemiştir (Bartolome vd., 2000). Ohmik destekli sistem ile ilgili çalışmalar son yıllarda artmaya başlamış olup evaporasyon ile ilgili yapılan çalışmalar sınırlıdır. Dolayısıyla ohmik sistemin etkisini incelemek amacıyla meyve sularında yapılan çalışmalara değinilmiştir. Karpuz suyunda polifenol oksidaz enziminin inaktivasyonu ile ilgili bir çalışmada 24 V/cm voltaj gradientinde ohmik destekli sistem kullanılmış ve ürünün toplam fenolik madde miktarı incelendiğinde sıcak su kullanılarak gerçekleştirilen inaktivasyon işlemi ile benzer sonuçlar bulunmuştur. Sıcak su kullanılarak yapılan işlemde sadece sıcaklık etkiliyken ohmik destekli sistemde hem sıcaklık hem de uygulanan gerilim oksidasyon reaksiyonlarını etkilediğine değinilmektedir (Makroo vd., 2017). Şeker kamışı suyunda gerçekleştirilen bir çalışmada ise ohmik ve konvansiyonel yöntem uygulanan örnekler arasında toplam fenolik madde yönünden bir fark görülmemiştir (Brochier vd., 2016). Bir başka çalışmada ohmik sistemde 15, 20, 25 ve 30 V/cm voltaj gradientlerinde üzüm suyu konsantrasyon işleminde toplam fenolik madde açısından farklı voltaj gradientlerinde elde edilen ürünler arasında bir fark gözlemlenmemiştir. Aynı çalışmada konvansiyonel yöntemle elde edilen üzüm suyu konsantrasyonunun da ohmik sistemde elde edilen ürünlerle benzer olduğu görülmüştür (Darvishi vd., 2020a). Sabancı vd. (2018) 180 mmHg basınç altında ve 65°C'de vakum evaporasyon ve ohmik destekli sistemde 7.5, 10 ve 12.5 V/cm voltaj gradientini kullanmış ve toplam fenolik maddedeki değişimleri incelemişlerdir. Vakum evaporasyon ile üretilen örneklerin toplam fenolik madde içeriği ohmik destekli sistemde üretilenlere göre daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca voltaj gradienti arttıkça toplam fenolik madde içeriğinin daha iyi korunduğunu tespit etmişlerdir. Kırmızı ejder meyvesi suyunun konvansiyonel ve ohmik ısıtma ile pastörizasyonun karşılaştırıldığı bir çalışmada meyve suyu 20°C'den 85°C'ye getirilerek bu sıcaklıkta 60 s tutulmuştur. Ohmik sistemde 30 V/cm'lik voltaj gradientinin kullanıldığı bu çalışmada ohmik ısıtma uygulanan meyve suyunun toplam fenolik madde içeriğinin taze ürüne göre değişmediği ancak konvansiyonel yöntem uygulananlarda azalmalar olduğu görülmüştür (Doan vd., 2023). Aynı sıcaklık değerlerinde (90°C) ohmik ve konvansiyonel ısıtmanın nar suyuna uygulandığı bir çalışmada da iki yöntem arasında bir fark gözlemlenmemiştir. Ancak

işlem süresi boyunca ısıtma işlemi görmüş nar suyunun fenolik madde içeriğinin hammaddeye oranında artma ve azalmalar gözlenmiştir (Yildiz vd., 2009). Bir başka çalışmada kantaloop suyunun ohmik ısıtma ile pastörizasyonunda 100 ve 200 V gerilim 110 s uygulanarak gerçekleştirilmiş ve toplam fenolik maddede 200 V işlem şartlarında %34.7 kayıp yaşanırken 100 V koşullarında %24.1'lik bir kayıp gerçekleşmiştir (Hashemi vd., 2019). Ahududu suyunun farklı basınç değerlerinde (100, 38.5 ve 7.3 kPa) konsantrasyonu üzerine yapılan bir çalışmada da basınç değeri arttıkça fenolik madde yıkımının hızlandığı rapor edilmektedir (Hojjatpanah vd., 2011).

Yapılan literatür incelemelerinde de görüleceği üzere ohmik sistemin konvansiyonel yöntemle göre fenolik maddeler gibi biyoaktif bileşikler üzerine etkisi değişkendir. Burada gıdanın karmaşık yapısı, kullanılan elektrodun çeşidi, uygulanan gerilimin yoğunluğu ve sıcaklık gibi birçok parametre işlemin doğasını anlamayı zorlaştırmaktadır.

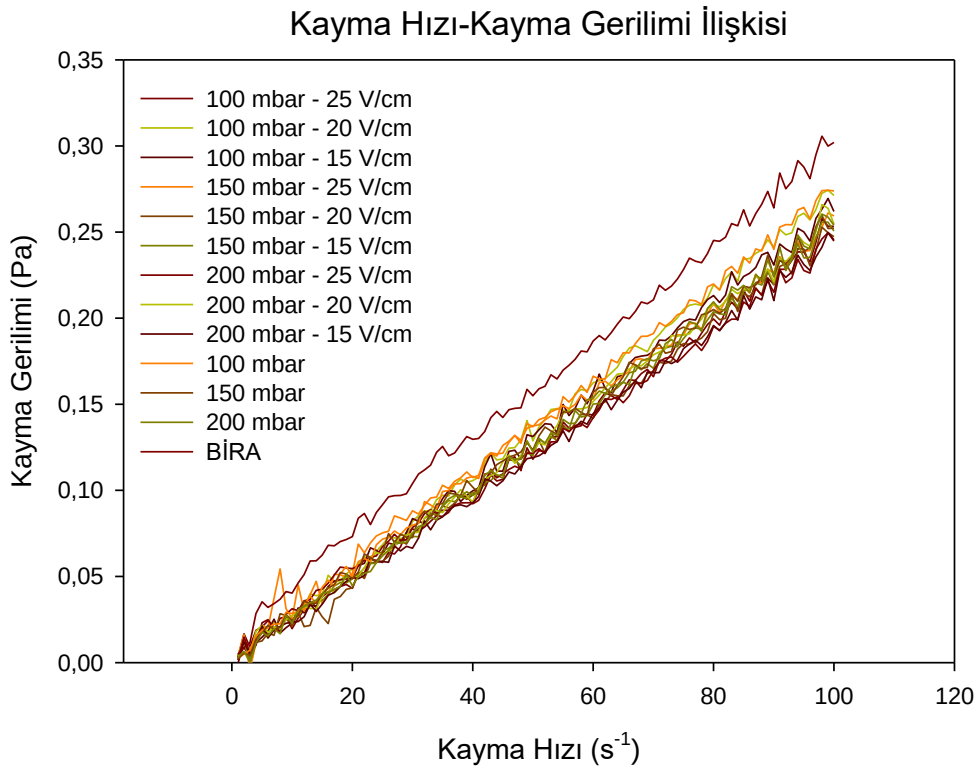
4.13. Reolojik Özellikler

Bira ve alkolsüz biraların kayma gerilimi-kayma hızı ilişkileri incelenerek modellere uyumluluğu incelenmiştir. 3 farklı model kullanılarak her bir model için katsayılar belirlenmiş olup uygun modelin belirlenmesinde R^2 , χ^2 ve RMSE değerleri göz önüne alınmıştır. Ölçümlerin paralellerinin ortalaması alınarak katsayılar belirlenerek istatistiksel analizleri yapılmıştır. Örneklerin büyük çoğunluğunun en düşük χ^2 ve RMSE değerleri Herschel-Bulkley modelinde tespit edilmiş olup reolojik davranışı açıklama açısından daha uygun olduğu görülmüştür. Viskozite değerlerini belirlemek amacıyla Newtonian model incelenmiş olup VDD üretimlerinde 100 mbar ve ODVD üretimlerinde 100 mbar ve 20 V/cm işlem koşullarında üretilen örneklerin diğer üretilere göre viskozitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. İşlem görmemiş biranın viskozite değeri 3.1 mPa.s olarak tespit edilirken alkolsüz biraların viskozite değeri 2.4 – 2.7 mPa.s aralığında değişkenlik göstermektedir. En düşük viskozite değeri 200 mbar ve 15 ve 25 V/cm voltaj gradientinde gerçekleştirilen örneklerde saptanmıştır. Ayrıca örneklerin frekans tarama testleri yapılmış olup G' (elastik özellik), G'' (viskoz özellik) ve $\tan\delta$ (G''/G') özellikleri incelenmiştir. Örneklerin G' ve G'' özellikleri birbirine benzer olduğu görülmüştür. Her iki değer de frekans arttıkça artmıştır.

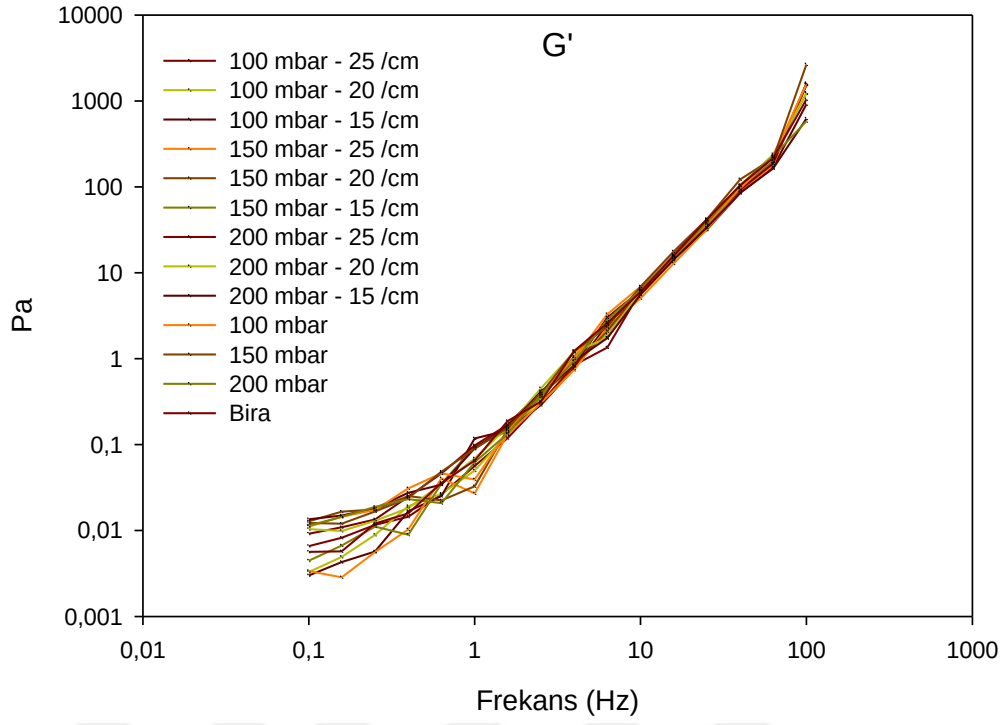
Genellikle alkolsüz biralar duyuşal açıdan viskozite ile alakalı gövde olarak tanımlanan özellik bakımından alkollü olanlara kıyasla eksik olduğu vurgulanmaktadır (Hagemann vd., 2016). Farklı hafif (light) biraların reolojik özelliklerinin tespit edildiği bir çalışmada biraların viskozite değeri 25°C 'de belirlenmiş olup 1.6109 – 1.7354 mPa.s

değerleri arasında değiştiği rapor edilmiştir (Bozikova ve Hlavac, 2011). Herschel-Bulkley model kullanılarak farklı sıcaklıklarda (5, 15 ve 25°C) biralarda kullanılan malt şirasının reolojik özelliklerinin belirlendiği bir başka çalışmada ise viskozite değerleri 5°C’de 3.2 mPa.s civarında ölçülürken sırasıyla 15 ve 25 °C’lerde 2.4 ve 1.7 mPa.s civarında tespit edilmiştir (Travnicek vd., 2015). Alkolsüz malt içeceklerinin reolojik özelliklerinin belirlendiği bir başka çalışmada ise 25°C’de gerçekleştirilen ölçümlerde 1.29 – 1.32 mPa.s değerleri arasında değiştiği rapor edilmiştir (Hajieghrary ve Homayouni-Rad, 2016). Romanya’da satışa sunulan düşük alkollü ve alkollü biraların kalite parametrelerinin belirlendiği bir çalışmada örneklerin viskozitesi 1.79 – 2.33 mPa.s aralığında değiştiği bulunmuştur (Patrascu vd., 2018).

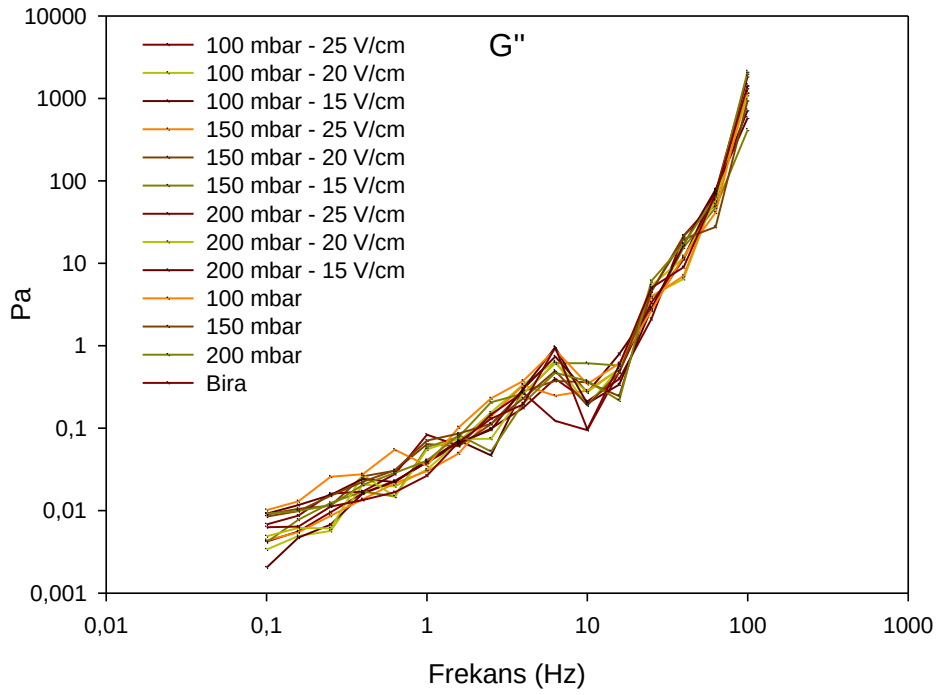
Kullanılan maltın çeşidi, üretim yöntemi gibi faktörler biranın reolojik özelliklerini etkilemektedir. Yapılan incelemelerde alkolsüz biranın reolojik özelliklerinin belirlendiği çalışmalar kısıtlı bulunmuştur. Ayrıca reolojik özelliklerin belirlenmesinde sıcaklık önemli bir faktör olduğundan ve incelenen çalışmalarda farklı sıcaklıklarda çalışılmış olmasından dolayı karşılaştırmayı zorlaştırmaktadır.



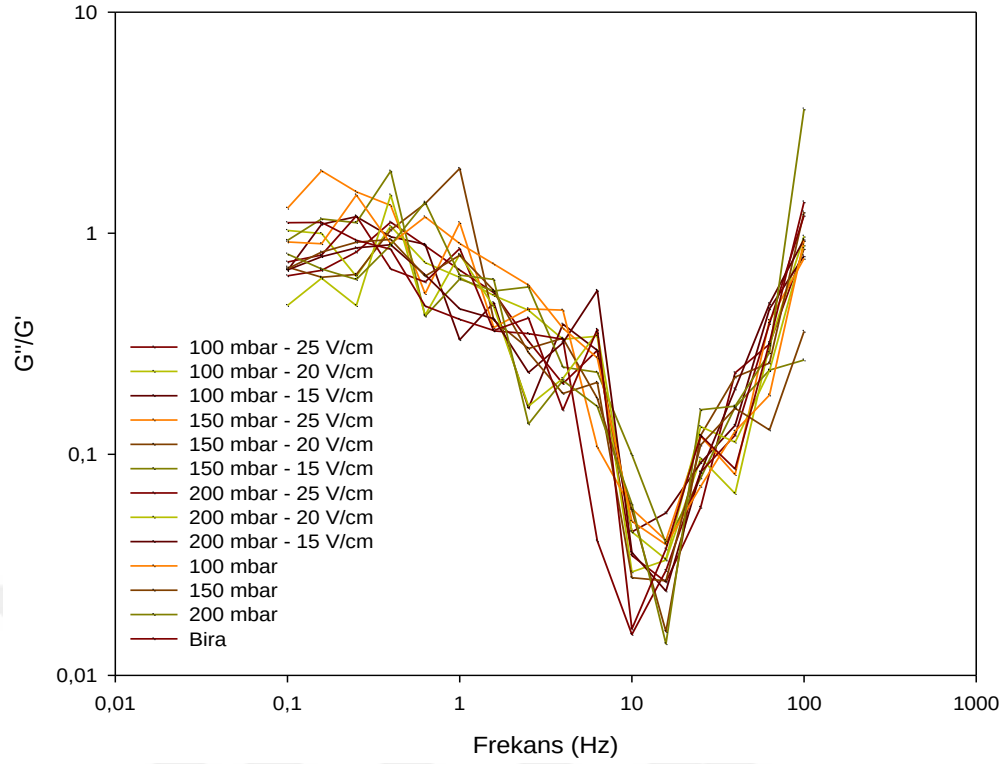
Şekil 28. Kayma hızı-kayma gerilimi ilişkisi



Şekil 29. G' - Frekans ilişkisi



Şekil 30. G'' - Frekans ilişkisi



Şekil 31. G''/G' - Frekans ilişkisi

Tablo 22. Reolojik model katsayıları ve model uyumluluk sonuçları

Basınç	Vol. Gra.	Ostwald de Waele		Herschel-Bulkley		Newton	
		K	n	$T0$	K	n	μ
100	VDD	0.0028	0.9983	0.0029	0.0025	1.0230	0.0027
	R^2	0.998			0.999		0.998
	χ^2	1.436E-05			2.137E-05		1.588E-05
	RMSE	0.003752			0.004553		0.003965
100	25	0.0022	1.0230	0.0081	0.0015	1.1040	0.0025
	R^2	0.997			0.998		0.997
	χ^2	2.604E-05			1.378E-05		1.980E-05
	RMSE	0.005052			0.003656		0.004427
100	20	0.0027	1.0040	0.0037	0.0023	1.0350	0.0027
	R^2	0.998			0.999		0.998
	χ^2	1.365E-05			9.636E-06		1.022E-05
	RMSE	0.003657			0.003057		0.003181
100	15	0.0025	1.0120	0.0019	0.0023	1.0290	0.0026
	R^2	0.997			0.997		0.997
	χ^2	1.321E-04			1.404E-04		3.426E-05
	RMSE	0.011379			0.011672		0.005824
150	VDD	0.0028	0.9805	0.0019	0.0026	0.9969	0.0026
	R^2	0.997			0.997		0.997
	χ^2	1.477E-05			1.795E-05		2.025E-05
	RMSE	0.003804			0.004173		0.004478
150	25	0.0041	0.8922	0.0034	0.0036	0.9189	0.0026
	R^2	0.994			0.994		0.988
	χ^2	3.171E-05			3.082E-05		6.238E-05
	RMSE	0.005574			0.005468		0.007859

Tablo 22. (Devamı)

150	20		0.0022	1.0250	0.0004	0.0022	1.0280	0.0025
		R^2	0.996			0.996		0.996
		χ^2	2.122E-05			2.065E-05		2.519E-05
		RMSE	0.004560			0.004476		0.004994
150	15		0.0024	1.0120	0.0042	0.0020	1.0510	0.0025
		R^2	0.998			0.998		0.998
		χ^2	1.214E-05			1.614E-05		1.154E-05
		RMSE	0.003449			0.003957		0.003380
200	VDD		0.0023	1.0230	0.0021	0.0021	1.0430	0.0025
		R^2	0.998			0.998		0.997
		χ^2	1.378E-05			1.336E-05		2.269E-05
		RMSE	0.003675			0.003600		0.004740
200	25		0.0029	0.9569	0.0090	0.0019	1.0440	0.0024
		R^2	0.995			0.996		0.995
		χ^2	2.294E-05			1.710E-05		2.910E-05
		RMSE	0.004742			0.004073		0.005368
200	20		0.0024	1.0120	0.0036	0.0021	1.0450	0.0026
		R^2	0.998			0.998		0.998
		χ^2	1.662E-05			1.688E-05		1.775E-05
		RMSE	0.004035			0.004046		0.004192
200	15		0.0022	1.0220	0.0037	0.0018	1.0580	0.0024
		R^2	0.998			0.998		0.997
		χ^2	1.241E-05			2.206E-05		1.403E-05
		RMSE	0.003487			0.004626		0.003727
BİRA			0.0053	0.8719	0.0128	0.0034	0.9619	0.0031
		R^2	0.996			0.997		0.987
		χ^2	2.928E-05			2.120E-05		9.134E-05
		RMSE	0.005357			0.004535		0.009510

5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

- Aroma profili açısından VDD ile ODVD arasında belirgin bir fark gözlemlenmemiştir.
- Feniletil alkol oluşumunun ısıl işlemin bir belirteci olabileceği görülmüştür. 100 ve 150 mbar'da ısıl işlemin aromaya etkisi açısından ODVD sisteminin biraz daha avantajlı olduğu tespit edilmiştir.
- Alkolün uzaklaşma hızları incelendiğinde ODVD sisteminin VDD sistemine göre daha hızlı olduğu tespit edilmiştir. Düşük basınçlarda ve yüksek voltaj gradientlerinde işlem daha hızlı gerçekleşmiştir.
- Renk ve acılık değeri (BU) bakımından VDD sisteminin olumsuz etkilerinin daha fazla olduğu görülmüştür. ODVD ile üretilenlerin renk ve acılık değerinin orijinal biraya daha yakın olduğu tespit edilmiştir. Burada kısa işlem sürelerinin etkili olduğu düşünülmektedir.
- Tüm üretimlerde orijinal biraya göre viskozitede azalma görülürken üretimler arası belirgin bir fark gözlemlenmemiştir. Ancak 100 mbar'da gerçekleştirilen VDD ve ODVD (20 V/cm) üretimlerinde viskozite değeri daha yüksek tespit edilmiştir. Burada işlem basıncı dolayısıyla sıcaklığın etkili olduğu düşünülmektedir.
- Toplam fenolik ve flavonoid açısından bakıldığında VDD üretimlerindeki kayıpların ODVD'ye görece daha az olduğu görülmüştür. 20 V/cm'de üretilenlerin VDD sistemine daha yakın olduğu ve istatistiksel olarak fark olmadığı tespit edilmiştir. Burada uygulanan gerilimin oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırdığı düşünülmektedir.
- Antioksidan kapasite analizlerinde VDD üretimlerinin ODVD üretimlerine göre biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Düşük basınçlarda VDD ile ODVD üretimleri arasında fark daha fazlayken 200 mbar'daki üretimlerde değerler birbirine yakınlaşmıştır.
- Yukarıda bahsedilen toplam fenolik, flavonoid ve antioksidan kapasite analizleri göz önüne alındığında kısa süreli ve düşük basınçta gerçekleştirilen işlemlerde gerilimin etkisinin daha iyi araştırılması gerektiği sonucuna varırmaktadır.
- ODVD yönteminin işlem sürelerinin kısaltmasından dolayı daha az ısıl strese maruz bırakarak olumlu sonuçlar yarattığı gibi uygulanan gerilimin biyoaktif

bileşenler üzerinde olumsuz etkiler yaratabileceği bu çalışma açısından görülebilmektedir.

- Sonuç olarak enerji verimliliği ve işlem süreleri bakımından ODVD sisteminin avantajlı olduğu belirgin olarak görülmüştür. Kimyasal ve fiziksel analizler sonucu belirlenen özellikler göz önüne alındığında ODVD ile üretilen örneklerin VDD ile benzer olduğu üretim şartlarına daha kısa sürelerde ve yüksek enerji verimliliği ile ulaşmasına hedefine ulaşılmıştır. ODVD sisteminin de alkolsüz bira üretiminde kullanılabileceği görülmüştür.
- Aroma açısından iki sistemin de olumsuz özelliklerinin görülmesinden dolayı kombine sistemlerin kullanımı araştırılmalıdır. Membran sistemleri ile aroma maddeleri tutulduktan sonra dealkolizasyon işlemi gerçekleştirilebilir. Membran tekniklerinde aroma maddeleri tutulduktan sonra kalan alkol-su karışımından alkol uzaklaştırılıp tutulan aroma maddeleri yeniden kazandırılmaktadır. Alkolün uzaklaşması aşamasında ODVD sisteminin hızlı ve enerji verimliliğinin yüksek olması avantajından yararlanılabilir.

KAYNAKÇA

- Ahmed, D., Khan, M. M. ve Saeed, R. (2015). Comparative Analysis of Phenolics, Flavonoids, and Antioxidant and Antibacterial Potential of Methanolic, Hexanic and Aqueous Extracts from *Adiantum caudatum* Leaves. *Antioxidants*, 4(2), 394-409.
- Alcantara, B. M., Marques, D. R., Chinellato, M. M., Marchi, L. B., da Costa, S. C. ve Monteiro, A. R. G. (2016). Assessment of quality and production process of a non-alcoholic stout beer using reverse osmosis. *Journal of the Institute of Brewing*, 122(4), 714-718.
- Alkanan, Z. T., Altemimi, A. B., Al-Hilphy, A. R. S., Watson, D. G. ve Pratap-Singh, A. (2021). Ohmic Heating in the Food Industry: Developments in Concepts and Applications during 2013-2020. *Applied Sciences-Basel*, 11(6), 1-19.
- Alves, K. M. P., da Silva, B. J. G. ve Scheer, A. D. (2020). Beer aroma recovery and dealcoholisation by a two-step pervaporation process. *Journal of the Institute of Brewing*, 126(1), 67-76.
- Ambrosi, A., Motke, M. B., Souza-Silva, E. A., Zini, C. A., McCutcheon, J. R., Cardozo, N. S. M. ve Tessaro, I. C. (2020). Beer dealcoholization by forward osmosis diafiltration. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 63, 1-9.
- Andres-Iglesias, C., Garcia-Serna, J., Montero, O. ve Blanco, C. A. (2015). Simulation and flavor compound analysis of dealcoholized beer via one-step vacuum distillation. *Food Research International*, 76, 751-760.
- Andres-Iglesias, C., Blanco, C. A., Garcia-Serna, J., Pando, V. ve Montero, O. (2016). Volatile Compound Profiling in Commercial Lager Regular Beers and Derived Alcohol-Free Beers After Dealcoholization by Vacuum Distillation. *Food Analytical Methods*, 9(11), 3230-3241.
- ASBC Methods of Analysis. (1964). Broad Spectrum Method for VDK Approved, *American Society of Brewing Chemists*, St. Paul, MN, USA: 10.1094/ASBCMOA-Beer-25.
- ASBC Methods of Analysis. (2015). Spectrophotometric Color Method Approved, *American Society of Brewing Chemists*, St. Paul, MN, USA: 10.1094/ASBCMethod-Beer-10.

- ASBC Methods of Analysis. (2018). Bitterness Units Approved, *American Society of Brewing Chemists*, St. Paul, MN, USA: 10.1094/ASBCMOA-Beer-23.
- Assawarachan, R. ve Noomhorm, A. (2011). Mathematical models for vacuum-microwave concentration behavior of pineapple juice. *Journal of Food Process Engineering*, 34(5), 1485-1505.
- Bartolome, B., Pena-Neira, A. ve Gomez-Cordoves, C. (2000). Phenolics and related substances in alcohol-free beers. *European Food Research and Technology*, 210(6), 419-423.
- Bellut, K. ve Arendt, E. K. (2019). Chance and Challenge: Non-Saccharomyces Yeasts in Nonalcoholic and Low Alcohol Beer Brewing - A Review. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 77(2), 77-91.
- Bellut, K., Michel, M., Hutzler, M., Zarnkow, M., Jacob, F., De Schutter, D. P., . . . Arendt, E. K. (2019). Investigation into the Potential of *Lachancea fermentati* Strain KBI 12.1 for Low Alcohol Beer Brewing. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 77(3), 157-169.
- Bhuvaneswari, E. ve Anandharamakrishnan, C. (2014). Heat transfer analysis of pasteurization of bottled beer in a tunnel pasteurizer using computational fluid dynamics. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 23, 156-163.
- Blanco, C. A., Andres-Iglesias, C. ve Montero, O. (2016). Low-alcohol Beers: Flavor Compounds, Defects, and Improvement Strategies. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 56(8), 1379-1388.
- Bozikova, M. ve Hlavac, P. (2011). Comparison of thermophysical and rheologic properties of different light beers. *Journal on Processing and Energy in Agriculture*, 15(1), 6-11.
- Branyik, T., Silva, D. P., Baszczynski, M., Lehnert, R. ve Silva, J. (2012). A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. *Journal of Food Engineering*, 108(4), 493-506.
- Breda, C., Barros, A. I. ve Gouveias, I. (2022). Characterization of bioactive compounds and antioxidant capacity of Portuguese craft beers. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 27, 1-7.
- Brendel, S., Hofmann, T. ve Granvogl, M. (2020). Dry-Hopping to Modify the Aroma of Alcohol-Free Beer on a Molecular Level-Loss and Transfer of Odor-Active Compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(32), 8602-8612.
- Brochier, B., Mercali, G. D. ve Marczak, L. D. F. (2016). Influence of moderate electric field on inactivation kinetics of peroxidase and polyphenol oxidase and on phenolic

- compounds of sugarcane juice treated by ohmic heating. *Lwt-Food Science and Technology*, 74, 396-403.
- Cappato, L. P., Ferreira, M. V. S., Moraes, J., Pires, R. P. S., Rocha, R. S., Silva, R., . . . Cruz, A. G. (2018). Whey acerola-flavoured drink submitted Ohmic Heating: Bioactive compounds, antioxidant capacity, thermal behavior, water mobility, fatty acid profile and volatile compounds. *Food Chemistry*, 263, 81-88.
- Catarino, M., Mendes, A., Madeira, L. M. ve Ferreira, A. (2007). Alcohol removal from beer by reverse osmosis. *Separation Science and Technology*, 42(13), 3011-3027.
- Catarino, M. ve Mendes, A. (2011). Non-alcoholic beer-A new industrial process. *Separation and Purification Technology*, 79(3), 342-351.
- Cevik, M. (2021). Electrical conductivity and performance evaluation of verjuice concentration process using ohmic heating method. *Journal of Food Process Engineering*, 44(5), 1-8.
- Cokgezme, O. F., Sabanci, S., Cevik, M., Yildiz, H. ve Icier, F. (2017). Performance analyses for evaporation of pomegranate juice in ohmic heating assisted vacuum system. *Journal of Food Engineering*, 207, 1-9.
- Cui, Y. Q., Cao, X. H., Li, S. S., Thamm, L. ve Zhou, G. T. (2010). Enhancing the Concentration of 4-Vinylguaiaicol in Top-fermented Beers-A Review. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 68(2), 77-82.
- Darvishi, H., Saba, M. K., Behrooz-Khazaei, N. ve Nourbakhsh, H. (2020a). Improving quality and quantity attributes of grape juice concentrate (molasses) using ohmic heating. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 57(4), 1362-1370.
- Darvishi, H., Salami, P., Fadavi, A. ve Saba, M. K. (2020b). Processing kinetics, quality and thermodynamic evaluation of mulberry juice concentration process using Ohmic heating. *Food and Bioproducts Processing*, 123, 102-110.
- Darvishi, H., Behrooz-Khazaei, N., Saba, M. K., Alimohammadi, Z. ve Nourbakhsh, H. (2021). The influence of Ohmic-vacuum heating on phenol, ascorbic acid and engineering factors of kiwifruit juice concentration process. *International Journal of Food Science and Technology*, 56(9), 4789-4798.
- De Francesco, G., Sileoni, V., Marconi, O. ve Perretti, G. (2015). Pilot Plant Production of Low-Alcohol Beer by Osmotic Distillation. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 73(1), 41-48.
- De Francesco, G., Marconi, O., Sileoni, V., Freeman, G., Lee, E. G., Floridi, S. ve Perretti, G. (2021). Influence of the dealcoholisation by osmotic distillation on the sensory

- properties of different beer types. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 58(4), 1488-1498.
- del Olmo, A., Blanco, C. A., Palacio, L., Pradanos, P. ve Hernandez, A. (2014). Pervaporation methodology for improving alcohol-free beer quality through aroma recovery. *Journal of Food Engineering*, 133, 1-8.
- Doan, N. K., Nguyen, T. H., Le, N. T., Pham, M. T., Phan, T. X. U., Lai, Q. D. ve Le, T. K. P. (2023). Effects of ohmic heat processing and ascorbic acid on antioxidant compounds and colour of red-fleshed dragon (*Hylocereus polyrhizus*) fruit juice during storage. *International Journal of Food Science and Technology*, 58(7), 3819-3826.
- Eßlinger, H.M. (2009). *Handbook of Brewing: Processes, Technology, Markets*. Weinheim, Germany, WILEY-VCH GmbH&Co.
- Fazaeli, M., Hojjatpanah, G. ve Emam-Djomeh, Z. (2013). Effects of heating method and conditions on the evaporation rate and quality attributes of black mulberry (*Morus nigra*) juice concentrate. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 50(1), 35-43.
- Ferreira, M. V. S., Cappato, L. P., Silva, R., Rocha, R. S., Guimaraes, J. T., Balthazar, C. F., ... Cruz, A. G. (2019). Ohmic heating for processing of whey-raspberry flavored beverage. *Food Chemistry*, 297, 1-8.
- Fu, Y., Liu, W. N. ve Soladoye, O. P. (2021). Towards innovative food processing of flavonoid compounds: Insights into stability and bioactivity. *Lwt-Food Science and Technology*, 150, 1-10.
- Gavahian, M., Farahnaky, A. ve Sastry, S. (2016a). Ohmic-assisted hydrodistillation: A novel method for ethanol distillation. *Food and Bioproducts Processing*, 98, 44-49.
- Gavahian, M., Farahnaky, A., Shavezipur, M. ve Sastry, S. (2016b). Ethanol concentration of fermented broth by ohmic-assisted hydrodistillation. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 35, 45-51.
- Gouvinhas, I., Breda, C. ve Barros, A. I. (2021). Characterization and Discrimination of Commercial Portuguese Beers Based on Phenolic Composition and Antioxidant Capacity. *Foods*, 10(5), 1-16.
- Hagemann, M. H., Bogner, K., Marchioni, E. ve Braun, S. (2016). Chances for dry-hopped non-alcoholic beverages? Part 1: Concept and market prospects. *Brewing Science*, 69(7-8), 50-55.

- Hajieghrary, F. ve Homayouni-Rad, A. (2016). Physical, rheological and sensory properties of non-alcoholic malt beverage formulated with date syrup. *Carpathian Journal of Food Science and Technology*, 8(4), 47-56.
- Hardinasinta, G., Mursalim, M., Muhidong, J. ve Salengke, S. (2022). Degradation kinetics of anthocyanin, flavonoid, and total phenol in bignay (*Antidesma bunius*) fruit juice during ohmic heating. *Food Science and Technology*, 42, 1-11.
- Hashemi, S. M. B., Gholamhosseinpour, A. ve Niakousari, M. (2019). Application of microwave and ohmic heating for pasteurization of cantaloupe juice: microbial inactivation and chemical properties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(9), 4276-4286.
- Hojjatpanah, G., Fazaeli, M. ve Emam-Djomeh, Z. (2011). Effects of heating method and conditions on the quality attributes of black mulberry (*Morus nigra*) juice concentrate. *International Journal of Food Science and Technology*, 46(5), 956-962.
- Horacio, P. S., Veiga, B. A., Luz, L. F., Levek, C. A., de Souza, A. R. ve Scheer, A. P. (2020). Simulation of vacuum distillation to produce alcohol-free beer. *Journal of the Institute of Brewing*, 126(1), 77-82.
- Hwang, J. H., Jung, A. H. ve Park, S. H. (2022). Efficacy of Ohmic Vacuum Concentration for orange juice concentrates and their physicochemical properties under different voltage gradients. *Lwt-Food Science and Technology*, 154, 1-8.
- Jiang, Z. M., Yang, B. Y., Liu, X., Zhang, S., Shan, J., Liu, J. ve Wang, X. R. (2017). A novel approach for the production of a non-alcohol beer ($\leq 0.5\%$ abv) by a combination of limited fermentation and vacuum distillation. *Journal of the Institute of Brewing*, 123(4), 533-536.
- Karakavuk, E., Goksu, A. ve Sabanci, S. (2022). Investigation of electrical conductivity and bioactive quality during ohmic evaporation process of Apple juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(11), 1-12.
- Kasangana, P. B., Haddad, P. S. ve Stevanovic, T. (2015). Study of Polyphenol Content and Antioxidant Capacity of *Myrianthus Arboreus* (Cecropiaceae) Root Bark Extracts. *Antioxidants*, 4(2), 410-426.
- Kaur, N. ve Singh, A. K. (2016). Ohmic Heating: Concept and Applications-A Review. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 56(14), 2338-2351.
- Khan, I. T., Nadeem, M., Imran, M., Ayaz, M., Ajmal, M., Ellahi, M. Y. ve Khalique, A. (2017). Antioxidant capacity and fatty acids characterization of heat treated cow and buffalo milk. *Lipids in Health and Disease*, 16, 1-10.

- Knirsch, M. C., dos Santos, C. A., Vicente, A. ve Pennaa, T. C. V. (2010). Ohmic heating - a review. *Trends in Food Science & Technology*, 21(9), 436-441.
- Krebs, G., Muller, M., Becker, T. ve Gastl, M. (2019). Characterization of the macromolecular and sensory profile of non-alcoholic beers produced with various methods. *Food Research International*, 116, 508-517.
- Lafontaine, S., Senn, K., Dennenlohr, J., Schubert, C., Knoke, L., Maxminer, J., . . . Heymann, H. (2020a). Characterizing Volatile and Nonvolatile Factors Influencing Flavor and American Consumer Preference toward Nonalcoholic Beer. *Acs Omega*, 5(36), 23308-23321.
- Lafontaine, S., Senn, K., Knoke, L., Schubert, C., Dennenlohr, J., Maxminer, J., . . . Heymann, H. (2020b). Evaluating the Chemical Components and Flavor Characteristics Responsible for Triggering the Perception of "Beer Flavor" in Non-Alcoholic Beer. *Foods*, 9(12), 1-22.
- Lee, S. Y., Sagong, H. G., Ryu, S. ve Kang, D. H. (2012). Effect of continuous ohmic heating to inactivate Escherichia coli O157:H7, Salmonella Typhimurium and Listeria monocytogenes in orange juice and tomato juice. *Journal of Applied Microbiology*, 112(4), 723-731.
- Lehnert, R., Novak, P., Macieira, F., Kurec, M., Teixeira, J. A. ve Branyik, T. (2009). Optimisation of Lab-Scale Continuous Alcohol-Free Beer Production. *Czech Journal of Food Sciences*, 27(4), 267-275.
- Liguori, L., De Francesco, G., Russo, P., Albanese, D., Perretti, G. ve Di Matteo, M. (2015). Quality Improvement of Low Alcohol Craft Beer Produced by Evaporative Pertraction. *12th International Conference on Chemical & Process Engineering*, 43, 13-18.
- Liguori, L., Russo, P., Albanese, D. ve Di Matteo, M. (2018). Production of Low-Alcohol Beverages: Current Status and Perspectives. *Food Processing for Increased Quality and Consumption*, 347-382.
- Loredana, L., Giovanni, D., Donatella, A., Antonio, M., Giuseppe, P., Marisa, D. ve Paola, R. (2018). Impact of Osmotic Distillation on the Sensory Properties and Quality of Low Alcohol Beer. *Journal of Food Quality*, 1-11.
- Makroo, H. A., Saxena, J., Rastogi, N. K. ve Srivastava, B. (2017). Ohmic heating assisted polyphenol oxidase inactivation of watermelon juice: Effects of the treatment on pH, lycopene, total phenolic content, and color of the juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(6), 1-9.

- Mangindaan, D., Khoiruddin, K. ve Wenten, I. G. (2018). Beverage dealcoholization processes: Past, present, and future. *Trends in Food Science & Technology*, 71, 36-45.
- Martineau, B., Acree, T. ve Henickkling, T. (1994). A simple and accurate gc/ms method for the quantitative-analysis of diacetyl in beer and wine. *Biotechnology Techniques*, 8(1), 7-12.
- Maskan, M. (2006). Production of pomegranate (*Punica granatum* L.) juice concentrate by various heating methods: colour degradation and kinetics. *Journal of Food Engineering*, 72(3), 218-224.
- Mitic, S. S., Paunovic, D. D., Pavlovic, A. N., Tosic, S. B., Stojkovic, M. B. ve Mitic, M. N. (2014). Phenolic profiles and total antioxidant capacity of marketed beers in serbia. *International Journal of Food Properties*, 17(4), 908-922.
- Montanari, L., Marconi, O., Mayer, H. ve Fantozzi, P. (2009). Production of Alcohol-Free Beer. *Beer in Health and Disease Prevention*, 61-75.
- Muller, M., Bellut, K., Tippmann, J. ve Becker, T. (2017). Physical Methods for Dealcoholization of Beverage Matrices and their Impact on Quality Attributes. *Chembioeng Reviews*, 4(5), 310-326.
- Muller, C., Neves, L. E., Gomes, L., Guimaraes, M. ve Ghesti, G. (2020). Processes for alcohol-free beer production: a review. *Food Science and Technology*, 40(2), 273-281.
- Nayak, B., Liu, R. H. ve Tang, J. M. (2015). Effect of Processing on Phenolic Antioxidants of Fruits, Vegetables, and Grains-A Review. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 55(7), 887-918.
- Nicoli, M. C., Anese, M. ve Parpinel, M. (1999). Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends in Food Science & Technology*, 10(3), 94-100.
- Nino-Medina, G., Romo-Longoria, J. D., Ramirez-Gonzalez, I. V., Martinez-Reyna, O. O. ve Urias-Orona, V. (2017). Phenolic Content and Antioxidant Capacity Level in Commercial Mexican Lager Beers. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 75(2), 156-158.
- Norouzi, S., Fadavi, A. ve Darvishi, H. (2021). The ohmic and conventional heating methods in concentration of sour cherry juice: Quality and engineering factors. *Journal of Food Engineering*, 291, 1-9.

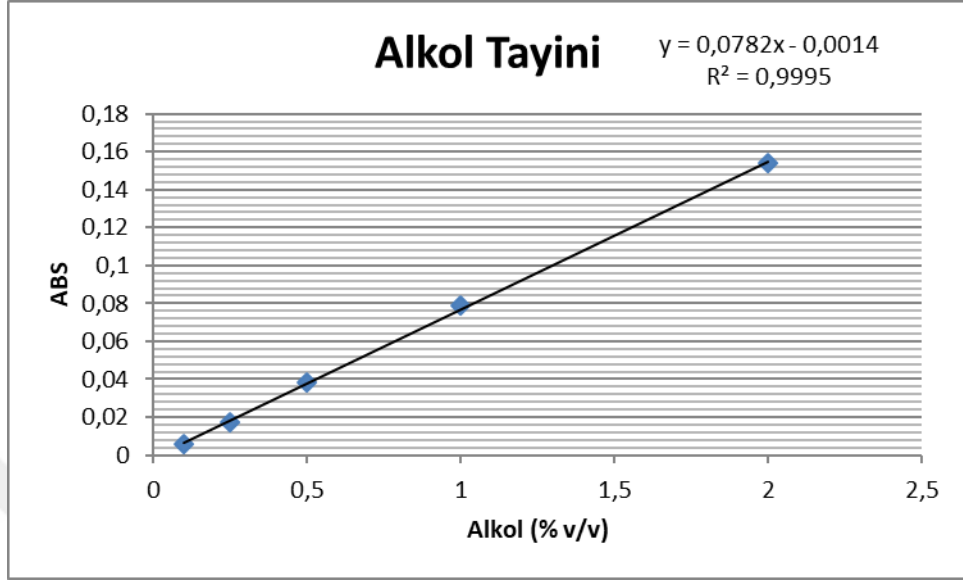
- Pal, H., Kaur, R., Kumar, P., Nehra, M., Rawat, K., Grover, N., . . . Swami, R. (2022). Process parameter optimization for development of beer: Star fruit fortified approach. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(10), 1-8.
- Patrascu, L., Banu, I., Bejan, M. ve Aprodu, I. (2018). Quality parameters of fruit beers available on romanian market. *Scientific Study and Research-Chemistry and Chemical Engineering Biotechnology Food Industry*, 19(3), 323-335.
- Petelkov, I., Shopska, V., Denkova-Kostova, R., Lyubenova, V., Ivanova, K. ve Kostov, G. (2020). Effect of non-malted barley on low alcohol and nonalcoholic beer production. *Ukrainian Food Journal*, 9(3), 588-599.
- Petrucchi, R., Di Matteo, P., Sobolev, A. P., Liguori, L., Albanese, D., Proietti, N., . . . Russo, P. (2021). Impact of Dealcoholization by Osmotic Distillation on Metabolic Profile, Phenolic Content, and Antioxidant Capacity of Low Alcoholic Craft Beers with Different Malt Compositions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(16), 4816-4826.
- Pinheiro, A. P., Vedovoto, J. M., Neto, A. D. ve van Wachem, B. G. M. (2019). Ethanol droplet evaporation: Effects of ambient temperature, pressure and fuel vapor concentration. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 143, 1-12.
- Potesil, V. ve Zedek, V. (2008). Alcohol-free beer production by vacuum distillation. *Kvasny Prumysl*, 54(5), 149-151.
- Prieto, P., Pineda, M. ve Aguilar, M. (1999). Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity through the Formation of a Phosphomolybdenum Complex: Specific Application to the Determination of Vitamin E. *Analytical Biochemistry*, 269(2), 337-341.
- Purwasasmita, M., Kurnia, D., Mandias, F. C., Khoiruddin ve Wenten, I. G. (2015). Beer dealcoholization using non-porous membrane distillation. *Food and Bioproducts Processing*, 94, 180-186.
- Rachon, G., Raleigh, C. P. ve Pawlowsky, K. (2021). Heat resistance of yeast ascospores and their utilisation for the validation of pasteurisation processes for beers. *Journal of the Institute of Brewing*, 1-11.
- Regula, A., Boncza, G., Pustkowiak, H. (2005). The effect of heat treatment on the free fatty acids in ewe's milk. *Biotechnology in Animal Husbandry*, 21(5-6), 237-240.
- Rettberg, N., Lafontaine, S., Schubert, C., Dennenlohr, J., Knoke, L., Fischer, P. D., . . . Thorner, S. (2022). Effect of Production Technique on Pilsner-Style Non-Alcoholic Beer (NAB) Chemistry and Flavor. *Beverages*, 8(1), 1-20.

- Riu-Aumatell, M., Miro, P., Serra-Cayuela, A., Buxaderas, S. ve Lopez-Tamames, E. (2014). Assessment of the aroma profiles of low-alcohol beers using HS-SPME-GC-MS. *Food Research International*, 57, 196-202.
- Rodríguez, L. M. N., Arias, R., Soteras, T., Sancho, A., Pesquero, N., Rossetti, L., . . . Szerman, N. (2021). Comparison of the quality attributes of carrot juice pasteurized by ohmic heating and conventional heat treatment. *Lwt-Food Science and Technology*, 145, 1-9.
- Russo, P., Liguori, L., Albanese, D., Crescitelli, A. ve Di Matteo, M. (2013). Investigation of Osmotic Distillation Technique for Beer Dealcoholization, *Chemical Engineering Transactions*, 32, 1735-1740.
- Sabanci, S. ve Icier, F. (2017). Applicability of ohmic heating assisted vacuum evaporation for concentration of sour cherry juice. *Journal of Food Engineering*, 212, 262-270.
- Sabanci, S., Cevik, M., Cokgezme, O. F., Yildiz, H. ve Icier, F. (2018). Quality characteristics of pomegranate juice concentrates produced by ohmic heating assisted vacuum evaporation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(5), 2589-2595.
- Sabanci, S. ve Icier, F. (2019). Effects of Vacuum Ohmic Evaporation on Some Quality Properties of Sour Cherry Juice Concentrates. *International Journal of Food Engineering*, 15(9), 1-8.
- Sabanci, S. ve Icier, F. (2020). Enhancement of the performance of sour cherry juice concentration process in vacuum evaporator by assisting ohmic heating source. *Food and Bioproducts Processing*, 122, 269-279.
- Sabanci, S. (2021). A study on electrical conductivity and performance evaluation of ohmic evaporation process of grape juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(5), 1-9.
- Salanta, L. C., Coldea, T. E., Ignat, M. V., Pop, C. R., Tofana, M., Mudura, E., . . . Zhao, H. F. (2020). Non-Alcoholic and Craft Beer Production and Challenges. *Processes*, 8(11), 1-23.
- Salari, S. ve Jafari, S. M. (2020). The Influence of Ohmic Heating on Degradation of Food Bioactive Ingredients. *Food Engineering Reviews*, 12(2), 191-208.
- Shibamoto, T. (2014). Diacetyl: Occurrence, Analysis, and Toxicity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 4048-4053.

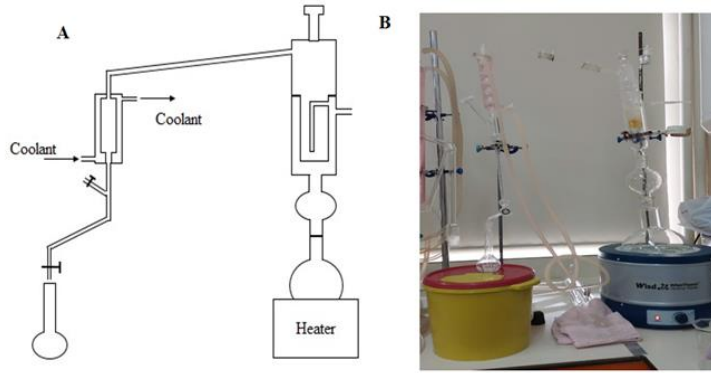
- Sumbhate, S., Nayak, S., Gouplae, D., Tlwarl, A. ve Jadon, R.S. (2012). Colorimetric Method for the Estimation of Ethanol in Alcoholic-Drinks. *Journal of Analytical Techniques*, 1, 1-6.
- Sohrabvandi, S., Razavi, S. H., Mousavi, S. M., Mortazavian, A. ve Rezaei, K. (2009). Application of *Saccharomyces rouxii* for the Production of Non-alcoholic Beer. *Food Science and Biotechnology*, 18(5), 1132-1137.
- Sohrabvandi, S., Mousavi, S. M., Razavi, S. H., Mortazavian, A. M. ve Rezaei, K. (2010). Alcohol-free Beer: Methods of Production, Sensorial Defects, and Healthful Effects. *Food Reviews International*, 26(4), 335-352.
- Sohrabvandi, S., Malganji, S. H., Razavi, S. H. ve Mousavi, S. M. (2015). The Effect of *Saccharomyces* Strains and Fermentation Condition on the pH, Foam Property and CO₂ Concentration of Non-alcoholic Beer (Ma-al-shaeer). *Applied Food Biotechnology*, 2(1), 53-57.
- Tafulo, P. A. R., Queiros, R. B., Delerue-Matos, C. M. ve Sales, M. G. F. (2010). Control and comparison of the antioxidant capacity of beers. *Food Research International*, 43(6), 1702-1709.
- Travnicek, P., Los, J., Junga, P. (2015). Comparison of rheological properties of hopped wort and malt wort. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 63(1), 131–136.
- TS 2259. (2012). Bira, Ankara.
- Tunc, M. T., Akdogan, A., Baltaci, C., Kaya, Z. ve Odabas, H. I. (2022). Production of grape pekmez by Ohmic heating-assisted vacuum evaporation. *Food Science and Technology International*, 28(1), 72-84.
- Varghese, K. S., Pandey, M. C., Radhakrishna, K. ve Bawa, A. S. (2014). Technology, applications and modelling of ohmic heating: a review. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 51(10), 2304-2317.
- Vastik, P., Smogrovicova, D., Kafkova, V., Sulo, P., Furdikova, K. ve Spanik, I. (2020). Production and characterisation of non-alcoholic beer using special yeast. *Kvasny Prumysl*, 66(5), 336-344.
- Yildiz, H., Bozkurt, H. ve Icier, F. (2009). Ohmic and Conventional Heating of Pomegranate Juice: Effects on Rheology, Color, and Total Phenolics. *Food Science and Technology International*, 15(5), 503-512.

EKLER

Ek 1. Alkol analizi standart eğrisi



Ek 2. Alkol tayini için validasyon sonuçları



Mikro su buharı distilasyonu ve şematik gösterimi

LOD değerinin belirlemek için analiz sonuçlarının standart sapmasının (SD) 3.3 katı alınmıştır. LOQ seviyesinin belirlenmesi için 0.15% etanol içeren örnekler hazırlanarak analizleri yapılmış ve analiz sonuçlarının SD değerinin 10 katı alınarak LOQ seviyesi hesaplanmıştır. Analiz sonuçlarının SD değerinin t-değeri ile çarpılmasıyla MDL değeri belirlenmiştir. SD_R ölçüm yönteminin tekrar elde edilebilirliğine ilişkin standart sapmayı ifade etmektedir. Farklı analistler, ekipmanlar veya laboratuvarlarda gerçekleştirilen analizlerde çıkan sonuçların değişkenliğini ölçmektedir. $RSD_R\%$, SD_r ölçümlerinin ortalamasının 100 ile çarpılmasıyla elde edilen bir değer olup tekrarlanabilirlikle alakalı standart sapmadır. SD_r ölçüm yönteminin tekrarlanabilirliği ile ilgili standart sapmadır. Aynı analistin aynı ekipmanları kullanarak aynı koşullar altında tekrarlanan ölçüm sonuçlarının değişkenliğini ölçmektedir. $RSD_r\%$, $RSD_R\%$ benzer şekilde tekrarlanabilirlikle alakalı olup SD_r değerlerinin ortalamasına bölünmesi ve 100 ile çarpılması sonucu elde edilmektedir.

$$PRSD_r\% = 2^{1-0.5 \times \log C} \times 0.66$$

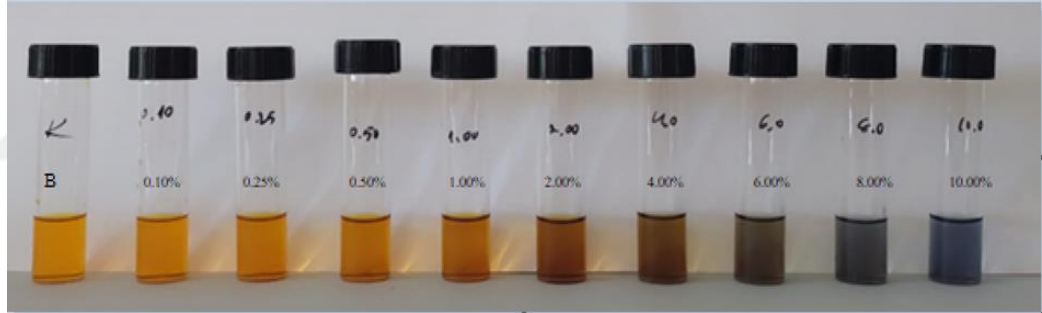
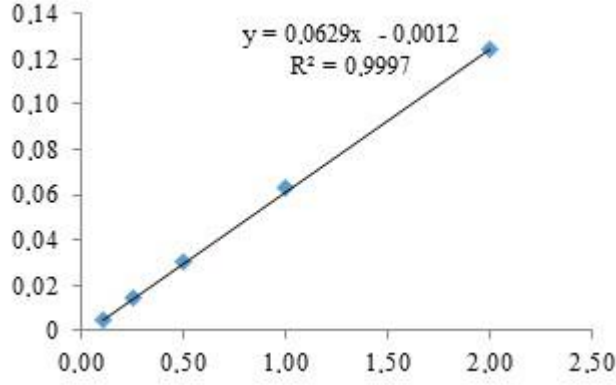
$$PRSD_R\% = 2^{1-0.5 \times \log C}$$

C, ölçümü yapılan analitin konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Genişletilmiş ölçüm belirsizliği (U), $RSD_r\%$, $RSD_R\%$ ve % ortalama geri kazanımı içeren birleşik belirsizliğin 2'nin kapsam faktörü olan (k) ile çarpılmasıyla belirlenmiştir

Doğrusallık ve Ölçüm Aralığı

	Kalibrasyon konsantrasyonları (%)				
	1. 0.10	2. 0.25	3. 0.50	4. 1.00	5. 2.00
Kalibrasyon aralığı (%)	0.10-2.00				
a	0.0629				
b	0.0012				
R ²	0.9997				
y=ax+b	y=0.0629x-0.0012				
Ölçüm aralığı	0.10-10.00%				



Farklı konsantrasyonlardaki standartların renk değişimi (0.10-10.00%)

LOD, LOQ ve MDL değerleri

	Eklenmiş konsantrasyon (%)		0.15	
	1. Analist	2. Analist	Etanol (%)	Geri kazanım (%)
Örnek 1	0.15	0.17	0.16	107.67
Örnek 2	0.13	0.20	0.17	111.03
Örnek 3	0.10	0.18	0.14	93.33
Örnek 4	0.18	0.10	0.14	92.33
Örnek 5	0.19	0.14	0.16	109.83
Örnek 6	0.12	0.15	0.13	88.50
Örnek 7	0.14	0.16	0.15	100.47
Örnek 8	0.14	0.17	0.15	102.50
Örnek 9	0.10	0.15	0.13	84.70
Örnek 10	0.15	0.19	0.17	113.33
Mean			0.15	
Std Dev.			0.02	
MDL %			0.04	
LOD %			0.05	
LOQ %			0.15	
Spike Level (10xMDL>Spike):	0.43	>	0.15	OK, Meets Criteria
Spike Level (MDL<Spike)	0.04	<	0.15	OK, Meets Criteria
S/N Estimate (ave./sd):	9.88	<	10	OK, Meets Criteria
Ave. % Recovery (98 - 102%)	100.37			Acceptable

RSD_r% ve RSD_R%

Analit	Fortification level (%)	Gün içinde (n=6)				Günler arası (n=6)			
		Determi. level (%)	SD _r (%)	Precision RSD _r (%)	0.66xHorwitz Value PRSD _r (%)	Determi. level (%)	SD _R (%)	Precision RSD _R (%)	Horwtiz value PRSD _R (%)
Etanol	0.50 ^a	0.49	0.01	2.36	2.94	0.50	0.020	4.12	4.45
	3.00 ^b	2.94	0.05	1.85	2.24	2.95	0.032	3.19	3.40
	6.00 ^c	5.96	0.10	1.65	2.02	6.03	0.026	2.65	3.05

^a %Hacmen alkol (20°C) alkolsüz bira <0.50, düşük alkollü bira >0.50, <3.00, ^b %Hacmen alkol (20°C) bira >3.00, <6.00, ^c %Hacmen alkol (20°C) yüksek alkollü bira >6.00, <10.00.

Geri kazanım

Analit	Fortification level (%)	Geri Kazanım % (n=6)			
		Alkolsüz Bira Geri Kazanım (%)	Düşük Alkollü Bira Geri Kazanım (%)	Bira Geri Kazanım (%)	Yüksek Alkollü Bira Geri Kazanım (%)
Etanol	0.50	98.40±1.48	102.00±1.91	99.40±1.43	97.65±1.67
	3.00	98.85±1.33	98.85±1.21	98.76±1.54	98.41±1.54
	6.00	98.53±1.13	99.53±1.11	98.12±1.66	98.54±1.53

Ölçüm Belirsizliği

Ölçüm Belirsizliği			
Parametre	Değer (X)	u(X)	u(X)/X
Trueness (bias)	100.00	0.34	0.003
Repeatability	100.00	2.36	0.024
Reproducibility	100.00	4.12	0.041

Relative combined uncertainty = 0.048

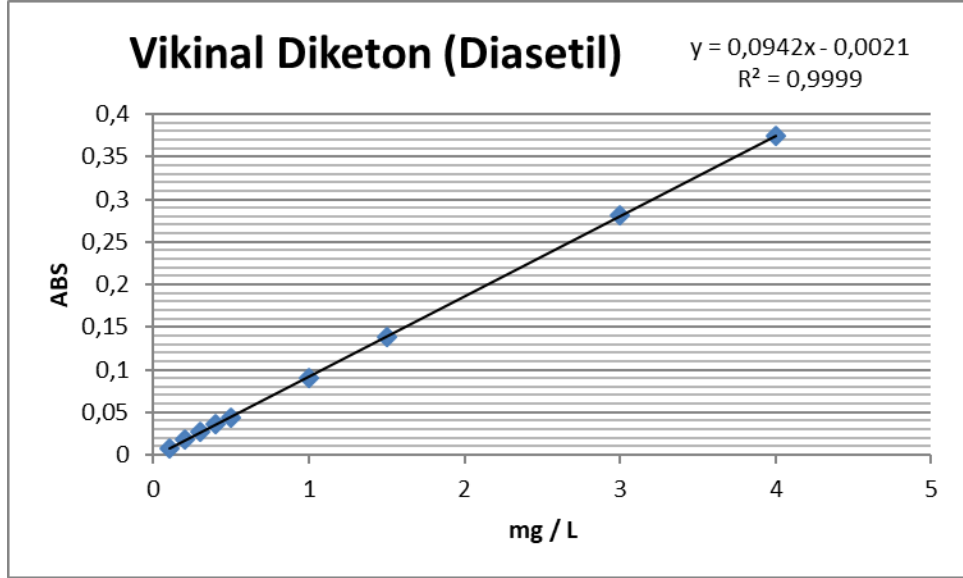
*Expanded measurement uncertainty= 0.095

*%95 güven aralığı, k=2

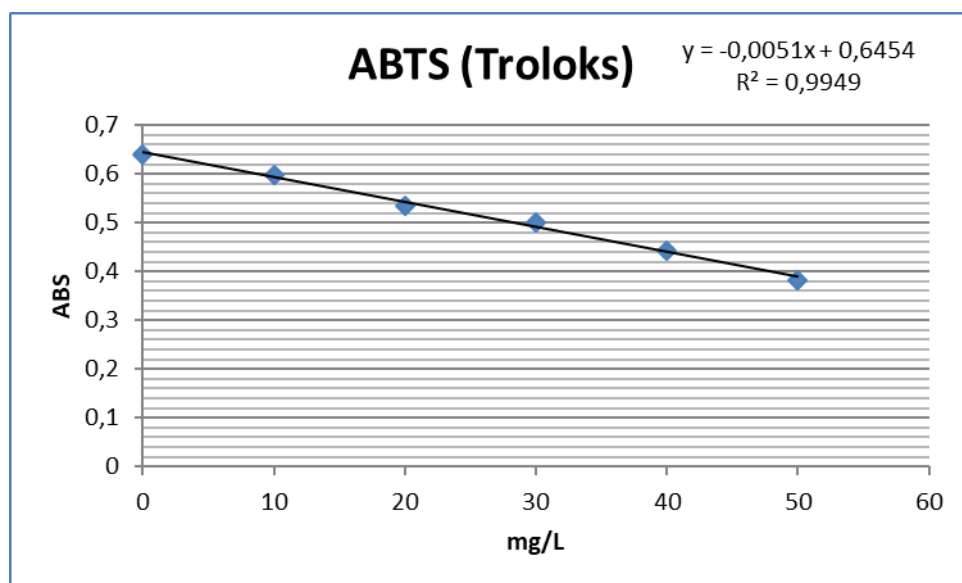
Bira Örneklerinin Analizi

Örnek	Hacmen Alkol (%)
Örnek 1 Bira	5.04±0.03
Örnek 2 Bira	5.02±0.06
Örnek 3 Bira	4.99±0.03
Örnek 4 Bira	5.05±0.02
Örnek 5 Bira	4.96±0.01
Örnek 6 Bira	4.98±0.03
Örnek 7 Alkolsüz Bira	0.48±0.03
Örnek 8 Alkolsüz Bira	0.50±0.02
Örnek 9 Alkolsüz Bira	0.47±0.02
Örnek 10 Alkolsüz Bira	0.50±0.02

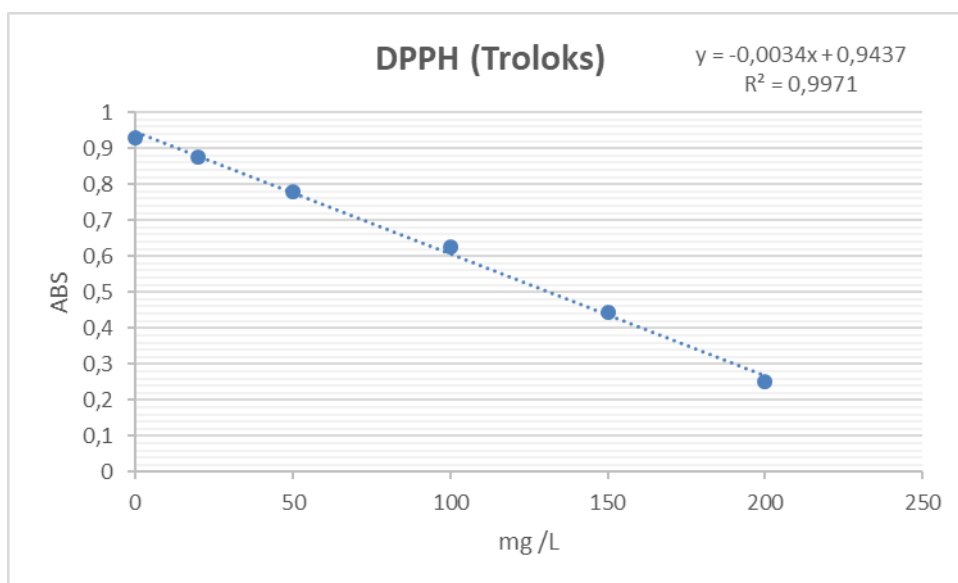
Ek 3. Diasetil standart eğrisi



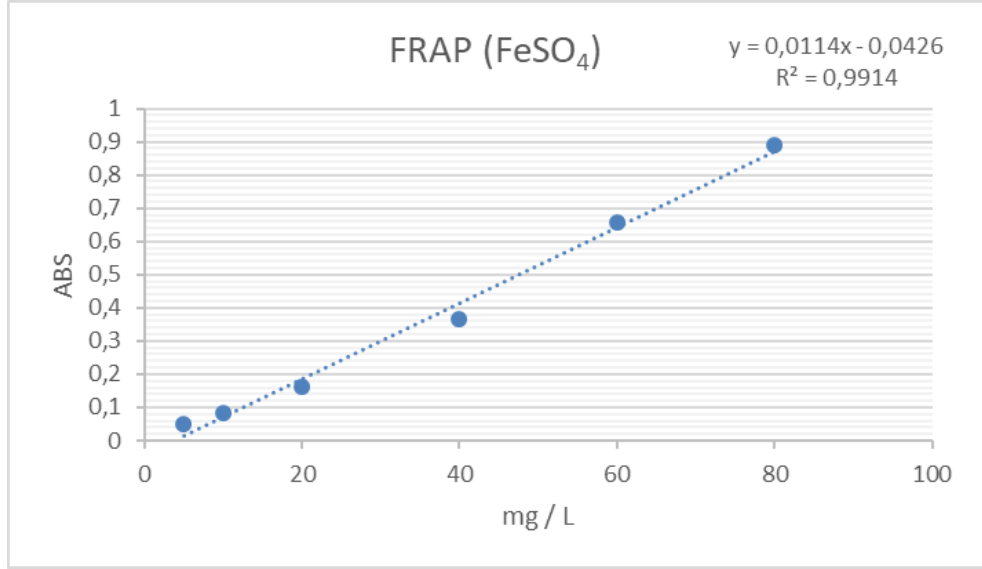
Ek 4. ABTS Troloks standart eğrisi



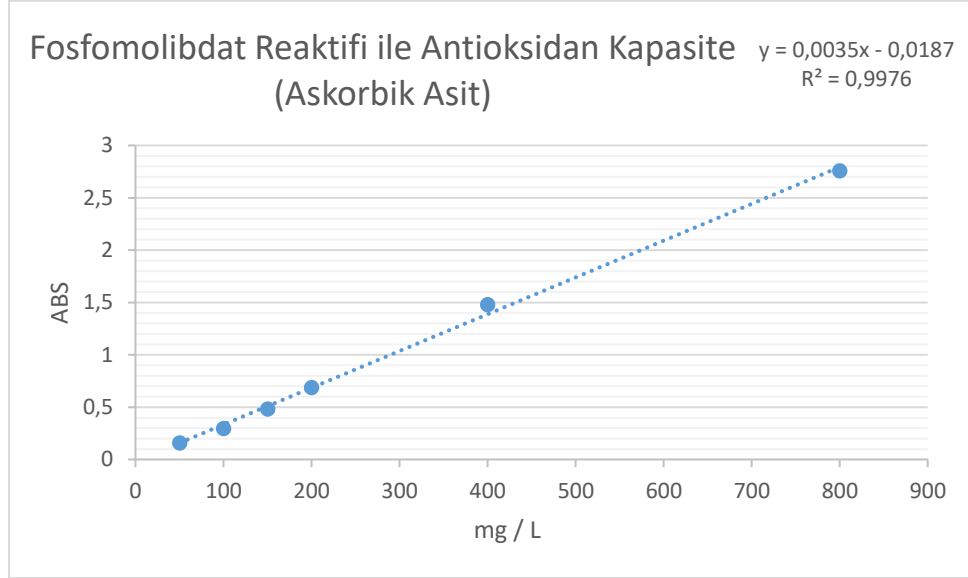
Ek 5. DPPH Troloks standart eğrisi



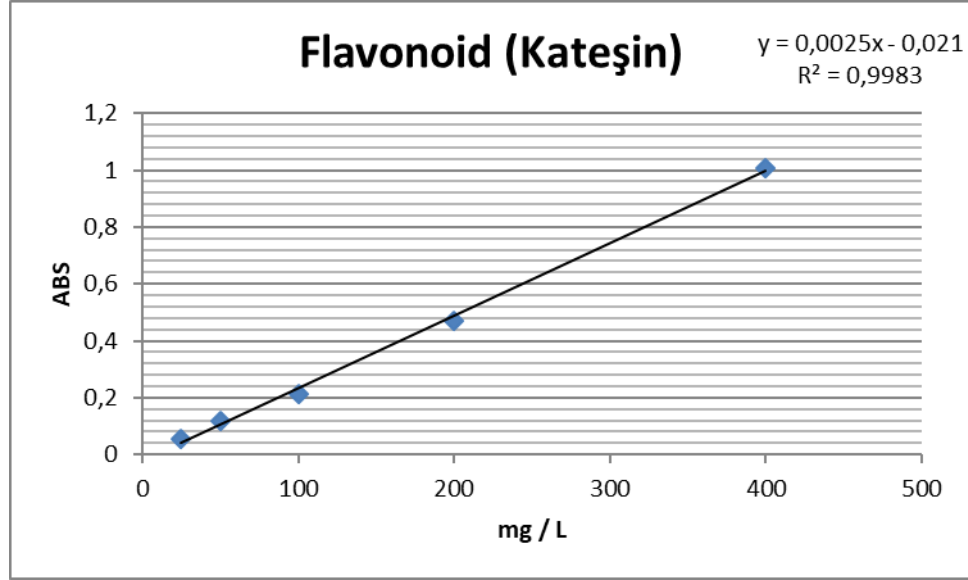
Ek 6.Demir (II) sülfat standart eğrisi



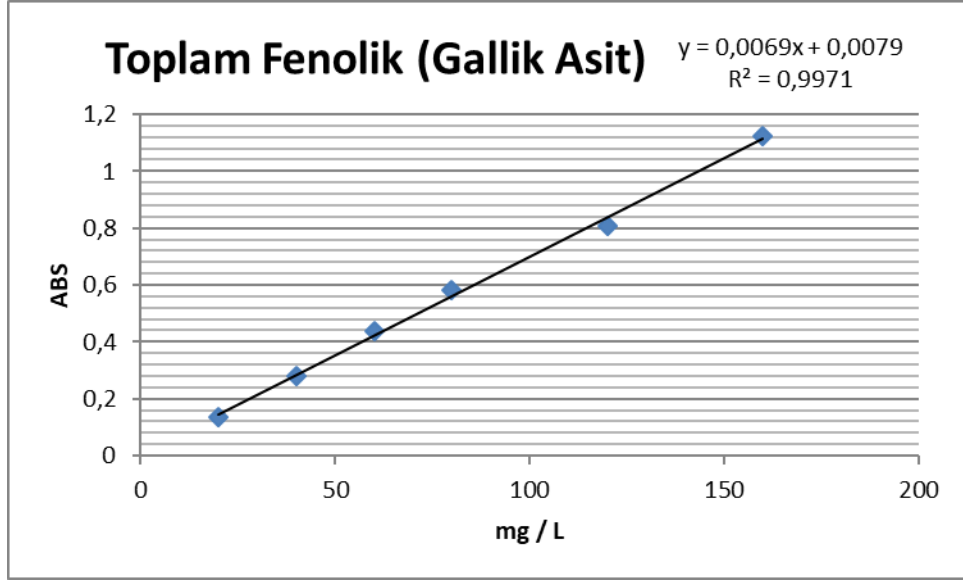
Ek 7. Askorbik asit standart eğrisi



Ek 8. Kateşin standart eğrisi



Ek 9. Gallik asit standart eğrisi



ÖZGEÇMİŞ

Arda AKDOĞAN, ilköğretim ve lise eğitimini Çaycuma’da tamamlamıştır. 2008 yılında Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü’ne giriş yapmış ve 2012 yılında lisans eğitimini tamamlamıştır. 2012 yılında Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bölümünde yüksek lisansına başlamış ve yüksek lisansı devam ederken Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’ne araştırma görevlisi olarak atanmıştır. 2014 yılında yüksek lisansını tamamladıktan sonra 2020 yılında başladığı Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği doktora eğitimine başlamıştır. Halen Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

Bu tez çalışması 1002-TÜBİTAK Hızlı Destek Programınca desteklenen 222O168 numaralı proje kapsamında tamamlanmıştır.

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

- Gedikli H., Akdogan, A., Karpuz, O., Akmese, O., Kobya, H.N., Baltaci, C. (2024). Aflatoxin detoxification by biosynthesized iron oxide nanoparticles using green and black tea extracts. *BioResources*, 19(1), 380 – 404.
- Tunc, M. T., Akdogan, A., Baltaci, C., Kaya, Z. ve Odabas, H. I. (2022). Production of grape pekmez by Ohmic heating-assisted vacuum evaporation. *Food Science and Technology International*, 28(1), 72-84.
- Caliskan, K.G., Tekgul, Y., Erten, E.S., Akdogan, A. (2021). Mineral content, fatty acid composition, and volatile compounds of gluten free tarhana formulated with different cereal and pulse flours. *Journal of Food Science*, 86(10), 4376-4392.
- Tekgul, Y., Caliskan, K.G., Erten, E.S., Akdogan, A. (2021). Determination of the effect of wheat germ on the mineral and fatty acid composition and aroma compounds of tarhana: A traditional fermented cereal food. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(2), 1-14.
- Akdogan, A., Caliskan, K.G., Dirim, S.N. (2017). Mathematical modeling of thin-layer microwave drying of corn husk and investigation of powder properties. *Bulgarian Chemical Communications*, 49, 986-993.

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

Altay, K., Çalışkan, K.G., Akdoğan, A. (2023). Zeytin pirinasının mikrodalga kurutulmasında ultrases ön işleminin ürünün bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi. *Gıda The Journal of Food*, 48(4), 888-899.

