

Şaraplarda Kateşin Miktarı Üzerinde Araştırmalar

Doç. Dr. Işıl FİDAN¹

Yahya CENİK²

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Fermantasyon Teknolojisi Kürsüsü Çalışmalarından

ÖZET

Piyasadan sağlanan bazı beyaz ve kırmızı şaraplardaki kondanse olabilir tanenli maddeler (kateşin) miktarlarının saptanması amaçlanan bu çalışmada, daha çok metot üzerinde durulmuştur. Araştırmaya alınan beş adet beyaz, üç adet kırmızı şarap numunesinde kateşin değerleri, beyazlarda 0.00-0.80 g/l, kırmızılarda ise 0.38-1.27 g/l arasında saptanmıştır. Bir numunede hiç kateşin bulunmamıştır. Diğer değerler literatürde bildirilen değerler içinde kalmakla beraber, beyaz ve kırmızı şarap yapımında, şarap yapım tekniğine uyulmadığı açıktır.

GİRİŞ

Şarapların kalitesinde önemli rol oynayan polifenoller arasında en önemli olanlar tanenler ve antosiyanlardır.

Tanenlerin yapıtaşları da kateşin (flavan-3-olen) ve lökoantosiyenlar (flavan-3,4-diolen) gibi flavanlardır. Lökoantosiyenların kateşinlere göre daha önemli bir rol oynadığı kabul edildiğinden öncelikle bu araştırmaya önem verilmiş, 1972 ve 1974 yıllarında yapılan araştırmalarda etrafıca üzerinde durulmuştur. Araştırmaların ikinci aşaması olarak da kateşinler ele alınmış, şaraplarımızda kateşin miktarları

saptanarak yüksek miktarda kateşin ihtiva eden şarapların yapımında daha dikkatli olunması gerektiği sonucuna varılmıştır.

LİTERATÜR ÖZETİ

Kateşinin kimyasal özellikleri: Üzüm ve şaraplarda bulunan polifenoller fenol asitleri, flavanoller, antosiyanlar veya kırmızı renk pigmentleri ve tanenler olarak gruplandırılırlar (Akman ve Fidan, 1972). Tanenli maddeleri de Freudenberg hidrolize olabilir ve kondanse olabilir tanenli maddeler diye iki gruba ayırmıştır. İkinci grubun en önemli yapı taşları ise monomer formlarında kristalize olabilen kateşinlerdir (Fidan, 1974). Bu madde tanenli madde özelliğinde olmamakla beraber, tanenli maddelerin ilk basamağıdır ve flavan-3-olen olarak adlandırılır. Tabii olarak (+) — Kateşin, (—) — Epikateşin, (+) — Gallokateşin ve (—) — Epigallokateşin halinde bulunur. Kateşinler iki karbon atomuna sahiptirler. Bu nedenle (+) — Kateşin yanında (±), (—) — Kateşin ve (—) — Epikateşin yanında (±) ve (+) — Epikateşin bulunabilir ki, bunların hepsinin özellikleri saptanmıştır (Herrmann, 1959). Tabii kateşin ürünlerinin özellikleri Cetvel 1'dir.

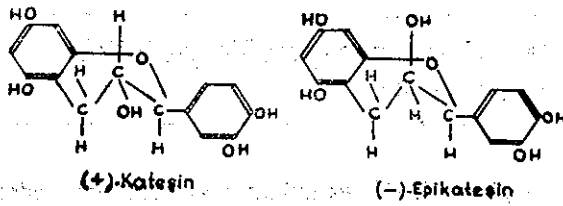
Epikateşin cis-izomer, kateşin ise trans-izomer şeklinde gösterilebilir. Kateşinin heterosiklik zinciri muntazam değildir, basamak veya koltuğa benzetilebilir. Şekil 1'de Kateşin ve Epikateşinin açık formülleri görülmektedir.

1 — A.Ü. Ziraat Fakültesi, Fermantasyon Teknolojisi Kürsüsü Doçenti

2 — Ankara Gıda Kontrol Eğitim Araştırma Enstitüsünde, Ziraat Yüksek Mühendisi

Cetvel 1 : Tabii Kateşin Ürünlerinin Özellikleri

	Kateşin ±	Epikateşin ±	Gallokateşin ±	Epigallokateşin ±
Kristal	İnce iğneler	Kalın Prizma veya iğneler	Yaprakcık	Rombik
Erime noktası °C	212-214	224-226	< 170	< 195



Şekil : 1

Kateşini bulan 1803 yılında Davy adındaki araştırmacıdır. Rebelein (1965), Alman ve diğer ülkelerin beyaz, kırmızı, pembe ve tatlı şaraplarında 0.70-2.15 g/l, Brukhardt (1963), Bordo beyaz şarabında 0.46 g/l, Riesling'de 0.00-0.55 g/l kateşin saptanmışlardır. Bir Gallokateşin ilk olarak çayda saptanmıştır.

Kateşin alkol ve asetonla kolay erir, eter ve suda zor erir. Kafeinde kristalize olur, fakat tanen özelliği göstermez. Sudaki eriyiğinin ısıtılması, hava ile temasta ve bilhassa oksidasyon enzimleri yolu ile kolay eriyen amorf tanen maddelerine dönüşür. Seyreltik mineral asitlerle kaynatmada, flobafen'e indirgenir ki, bunun amorf bileşikleri sıcak su veya sulu alkolde erimez.

Kateşinin farmakolojik ve tıp yönünden önemi: Kateşin genel olarak zehirli bir madde değildir. Kurbağalara kilo başına 0.6 mg kateşin bileşiği verildiğinde 24-48 saatte öldükleri saptanmış, buna karşın farelere uygulanan 1 mg/g (vücut ağırlığına göre) solunumda bir hızlanma ve reflekslerde canlılık meydana getirmiş, kedilere uygulanan 0.24 mg/g lık miktar, hemen hemen etkisiz kalmıştır (Herrman, 1959). Bilhassa (+) — Epikateşin, kılcal damar duvarlarının direncinde dikkati çeker derecede bir artma meydana getirir. Kılcal damarlardaki çatlamalara karşı ilk kez limondaki flavon bileşikleri kullanılmıştır. (+) — Epikateşin

şin bundan beşyüz defa daha etkili bulunmuştur. Kateşin stabil olmadığı için tıpta ilaç olarak kullanılmamaktadır. Farmakolojik etkisi, vitamin P nin etkisine benzemektedir. Cibre fermentasyonu ile elde olunan şarapların organizmada C vitamini kaybını önleyici etkileri, sağlık açısından önem kazanır (Canbaş, 1976). (+) — Kateşin, Histidinden histamin meydana gelmesine engel olur. (+) — Kateşin, (±) — Kateşin ve (—) — Epikateşin, çok aktif damar büzücü etki gösterirler. Aslında tanenli maddelerin kullanılma amaçları da büzücü özelliklerinden dolayıdır. Kullanıldıkları yüzeylerde lokal bir büzüşme yaparlar. Küçük kanamalar bu şekilde durdurulabilir. Aynı zamanda sürüdüğü kısımda bakterilerin çoğalmalarını da önlerler. Hattâ tanen ihtiva eden bitkiler, binlerce yıldan beri mukoza iltihaplarında, nezlelerinde kullanılmaktadır. Kan durdurucu olmaları yanında, ishal kesici ve yanıkları iyileştirici olarak da kullanılmışlardır. Bugün dahi birçok özel ilaçlarda tanenli maddeler, etkili madde olarak yer almaktadırlar.

Kateşinin şarap yapımında önemi: Şıra ve şarapta, özel tanenleyici etki oluşturan tanen maddeleri, ağız mukozaşındaki protein ve glukoproteinlerle reaksiyona girerek, ağızda buruk bir tat oluştururlar. Bu maddelerin hepsi polihidroksiflavanlardan olup, kondensasyon ile, yüksek molekülü bileşikler yaparlar. Bu bileşiklerin monomer şekilleri renksiz ve suda çözünür oldukları halde, açık bir tanenleyici etki göstermezler. Oligomerler, koloidal, suda erir ve kahverengidirler.

Kırmızı - kahverengi kondensasyon ürünleri ihtiva eden bir şarap, koyu renkli olarak tanımlanır. Fakat her şarabın renk koyuluğu tanen maddeleriyle ilgili değildir. Tanen mad-

deleri az olduğu halde, koyu renkli olan şaraplar yok değildir. Polihidroksiflavanların yüksek kondensasyonlu polimer ürünleri, kırmızı renkli ve suda çözünmeyen maddelerdir. Bu nedenle bunların hiçbir tanen etkisi yoktur. Dil ve ağız mukozasında hissedilmezler ve flobafen olarak adlandırılırlar. Suda çözünmedikleri için, şarapta serbest olarak bulunurlar. Hoşa gitmeyen bir bulanıklık yaptıklarından, görünüşü bozarlar. Bu nedenle süzülerek şaraptan ayrılmalıdır. Bütün bu flavanol bileşiklerinin iskeletini C₆ - C₃ - C₆ bağı teşkil eder. Bu iskelete de (OH) grupları bağlıdır.

Gerekli miktarda kateşin, şarap yapımında meydana gelen fermentatif ve fermentatif olmayan reaksiyonları düzenlemekte ve böylece kaliteli bir şarap elde olunmaktadır. Burada, şarap yapımında önemli bir husus gözönüne alınmalıdır. Hızla seyreden oksidasyonu durdurmak. Bu bileşiklerin oksidasyonu sonucu şaraplarda renk koyulaşır; beyaz şaraplar koyu kirli sarı, kırmızılar ise koyu kirli kırmızı renk alırlar. Bu nedenle şıraya yeterince SO₂ vermek gerekir. Preslemeden fermentasyonunun başlangıcına kadar dikkatli çalışılmalıdır. Fermentasyon sırasında SO₂ nin etkisi çok azalır. Çünkü SO₂ hemen bağlanarak, esas etkili olan serbest durumunu kaybeder. Halbuki SO₂ renk maddelerini oksidasyona karşı koruyarak, rengin bozulmasını önler (Canbaş, 1971). Fermentasyondan sonra da genç şaraplarda yavaş bir oksitlenme olur. Eğer serbest SO₂ miktarı 10 mg/l den aşağı düşerse, fermentatif bir esmerleşme sözkonusudur. Şarabın bukesi ve tazeligi, kuvvetli bir fermentatif oksidasyonda kaybolur. Bu nedenle ilk aktarma yapılmadan önce, oksidatif olaylara karşı 20-25 mg/l serbest SO₂ bulunacak şekilde, SO₂ miktarı ayarlanmalıdır. Dikkatlice ve beraberce verilen SO₂ ve Askorbik asit kombinasyonu, önemli kazançlar sağlar.

Esmerleşme yanında şarapta kırılmalar, bilhassa siyah kırılma da görülür. Bu yüksek değerli fenollerle demirin oluşturduğu bir durumdur. Tanence zengin şaraplar, siyah kırılmaya daha elverişlidirler.

Diğer bir durum acılaşmadır. Açılaşmanın ilk fazında şarapta bulunan gliserin bazı mikroorganizmaların etkisiyle Akrolein'e (CH₂ = CH — CHO) çevrilir. İkinci fazda tamamiyle

kimyasal olarak akrolein, yüksek değerli fenollerle (kateşin - tanen bakterileri, az miktarda antosiyanın) birleşir ve acı tat meydana gelir. Bu olay tanenli maddelerce zengin kırmızı şaraplarda fazla görünür. Aslında kırmızı şaraplarda da bugünkü şarap zevkine göre, tanen fazla olmamalıdır. Şişelemeden dört hafta önce hektolitreye 10-15 g jelatin verilerek yapılan durultma, kateşin ve tanenli maddeleri uzaklaştırılabilir (Herrmann, 1963).

MATERYAL ve METOT

Materyal :

Araştırmada 5 adedi beyaz, 3 adedi kırmızı olmak üzere toplam 8 adet şarap numunesi kullanılmıştır. Piyasadan sağlanan bu şaraplar aşağıdadır :

Çankaya - beyaz (Kavaklıdere Şarapları LTD. ŞTİ. - ANKARA)

Ankara - beyaz (A.O.Ç. - ANKARA)

Çubuk - beyaz (Tekel Şarap Fabrikası - ANKARA)

Akman - beyaz (Akmanlar Koll. Şti. - ANKARA)

Dimnit - beyaz (Aral - ANKARA)

Göreme - kırmızı (Taskobirlik - NEVŞEHİR)

Altın Salkım - kırmızı (Devsan Gıda Sanayii - İSTANBUL)

Hitit - kırmızı (Aral - ANKARA)

Analiz sonuçları belirtilirken yapımçı ve isimleri verilmemiş, yalnızca 1, 2, 3,... no.lu numuneler olarak gösterilmiştir. Numunelerdeki kateşin miktarları Zeiss PM2A marka spektrofotometre'de 490 nm de saptanmıştır.

Metot :

Bu amaçla Dr. H. Rebelein'in metodu uygulanmıştır (Fidan, 1975). Ülkemiz şaraplarında ilk kez uygulandığı için, gerekli bilgileri vermekte yarar görülmüştür. Metot aşağıdaki şekildedir :

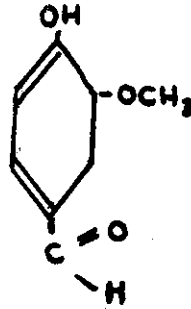
a. Çözeltiler :

% 96 lık saf alkol (50 ml % 96 lık alkolün 500 ml ye tamamlanması ile hazırlanır). % 10 luk alkol, vanilin çözeltisi (hergün taze olarak hazırlanır. 500-1000 mg vanilin % 96 lık alkolle 50 veya 100 ml ye çözülür). 11. 5n-HCl ve D - Kateşin hidrat.

b. Uygulama :

100 ml hacimli a ve b diye işaretlenen iki erlenmayere 10 ar ml beyaz şarap veya % 10 luk alkol ile 1:10 oranında seyreltilmiş kırmızı

şarap konur. a erlenmayerine 5 ml vanilin çözeltilisi, b erlenmayerine de 5 ml alkol, karıştırılarak ilâve edilir. Sonra her iki erlenmayerine, yine çalkalayarak 10 ml 11.5n-HCl ilâve edilir. a erlenmayerinde meydana gelen kırmızı renk, b erlenmayerindeki kör denemeye karşı 1 cm lik cam küvetlerde 490 nm de ölçülür. Ölçü değerine şarabın çeşidine göre 5-10 dakikada ulaşılır. Esas değer D - Kateşin hidratın % 10 luk alkolle hazırlanmış kurvesinden çıkarılır. Kurve için kullanılan kateşin eriyiği, ışıkta sararır, sonra kahverengi olur. Bu nedenle yapıldığı ilk gün kullanılması gerekir. Vanilinin de saf olması gerekir. Aynı zamanda vanilinin hazırlandığı şilif kapaklı ölçü balonlarının temizliğinin çok dikkatli yapılması ve yalnızca bir ölçü için hazırlanması tavsiye edilir. Çünkü vanilin stabil değildir ve bütün fenol bileşimindeki maddelerle reaksiyona girer (Pompei and Peri, 1970), (Rebelein, 1965). Vanilinin kimyasal formülü Şekil 2'dedir.



Vanilin

Şekil : 2

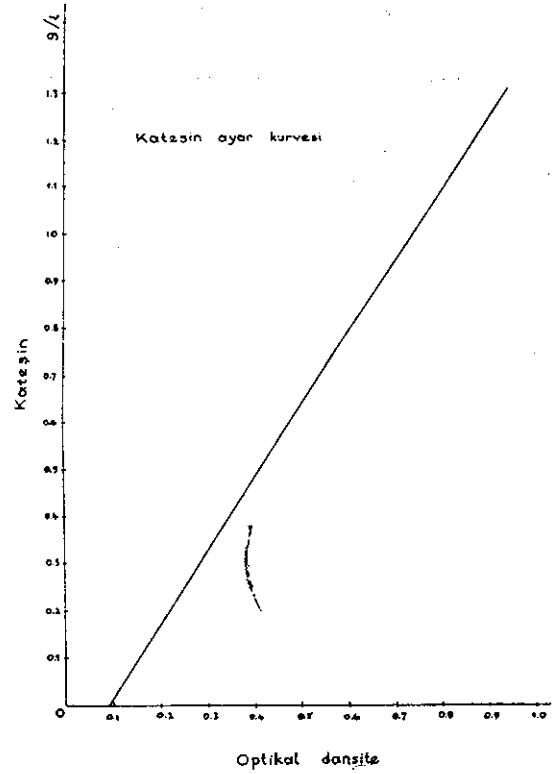
ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Kateşin hidratla hazırlanan ayar kurvesi Şekil 3'de, numune şaraplarının ayar kurvesine göre değerlendirilen analiz sonuçları da Cetvel 2'de gösterilmiştir.

Cetvel : 2

Numune Şaraplarının Analiz Sonuçları

Numune Şarap No.	Kateşin g/l
1	0.00
2	0.38
3	0.80
4	0.52
5	1.27
6	0.45
7	0.50
8	0.67



Şekil : 3

Beyaz şaraplarda kateşin ve tanen maddeleri miktarı Brukhardt (1963)ın saptamalarına göre 0.20 g/l'in üzerinde olursa, bu şarabın normal bir uygulama ile yapılmadığı sonucuna varılmaktadır. Beyaz şaraplar içinde en yüksek kateşin miktarını 0.80 g/l ile 3 no. lu şarap göstermiş, 1 no. lu beyaz şarapta ise hiç kateşin saptanmamıştır. 6, 7 ve 8 no. lu numuneler sırasıyla 0.45, 0.50, 0.67 g/l olarak belli sınırın üzerinde değerler göstermişlerdir. Brukhardt (1963) a göre Riesling beyaz şaraplarında kateşin miktarları 0.00-0.55 g/l, Bordo beyaz şarabında 0.46 g/l olarak saptanmıştır ki, bizim araştırmamızda 3 no. lu numune hariç diğerlerinde saptanan miktarlar bu sonuçlara uymaktadır.

Daha önce de açıklandığı üzere kırmızı şaraplarda tanenli maddelerin ve dolayısıyla kateşinin daha yüksek değerler göstermesi olağandır. Çünkü mayşe fermantasyonu sırasında tanenin kabuk ve çekirdeklerinden şaraba bol miktarda bu maddelerden geçer. Kabuk, çekirdek ve çöplerde bulunan tanenlerin değişik özellikte oldukları son araştırmalarda saptanmıştır (Canbaş, 1976). Kırmızı şarap

larda da miktarın çok yüksek olmaması gerekir. Çünkü bugünkü şarap tat zevkine göre tannin yanında alkol, şeker ve asitler de önemli rol oynamaktadır. Araştırmada kullanılan kırmızı şaraplarda da kateşin miktarı bakımından en düşük değeri 0.38 g/l ile 2 no. lu numune göstermiş, bunu 0.52 g/l ile 4 no. lu ve 1.27 g/l ile 5 no. lu numuneler izlemiştir ki, 2 ve 5 no. lu numuneler arasındaki değer farkı oldukça yüksektir. Ribéreau - Gayon ve Stonestreet (1966) in saptamalarına göre Bordo kırmızı şaraplarındaki kateşin miktarı ancak 0.50-0.80 g/l olarak bulunmuştur. 5 no. lu şarap bu miktarın oldukça dışında kalmaktadır. Beyazlar ve kırmızılar arasındaki karşılaştırmada bir numune hariç, yapım tekniğine gereken önemin verilmediği aşikârdır.

Sonuç olarak diyebiliriz ki, şaraplardaki kateşin miktarına iklim koşulları, üzüm çeşiti ve özellikle işleme tekniği etkili olduğundan, kateşin miktarı yüksek olduğu saptanan beyaz üzüm çeşitleri işlenirken süratle presleme yapılması, sıkma süresinin kısaltılması, hatta çöplerinden ayrılarak işlenmesi gerekir. Kırmızı şarap yapımında ise, aynı etkenler gözönüne alınarak cibre fermantasyonunun süresinin çeşitli yöntemlerle kısaltılması tavsiye olunur. Bu da ancak gerekli teknolojik araştırmaların yakından izlenmesiyle gerçekleştirilebilir.

Polifenoller içerisine giren maddelerin (kateşin ve diğerleri) normal sınırlarının şarapçılıkla ilgili mevzuatta ve Türk şarap standartlarında belirlenmesinin faydalı sonuçlar vereceği kanısındayız.

Zusammenfassung

«Untersuchungen über den Catechingehalt in Weinen».

In dieser Arbeit sind die Bestimmungen der kondensierbaren Tanninhaltigen Stoffen Catechin in manchen käuflichen Weiss- und Rotweinen wobei die Methodik grössere Bedeutung hat.

In den untersuchten 5 Weiss- und 3 Rotweinproben sind die Catechinwerte in Weissweinen als 0.00 - 0.80 g/l und in Rotweinen als 0.38 - 1.27 g/l festgestellt worden. In einer Pro-

be sind keine Catechine festgestellt worden. Andere Werte bleiben zwar zwischen den in Literatur zugegebenen Mengen, ist es aber deutlich herauszunehmen, dass bei der Herstellung von Weiss- und Rotweinen die technologische Regeln nicht beachtet worden sind.

L I T E R A T Ü R

- Akman, A. V.; Fidan, I.** 1972. Poliamidlerin (Nylon, Perlon) Şaraplarda Durultucu Madde Olarak Etkisi Üzerinde Bir Araştırma A. Ü. Z. F. Yılı Yıl. 22, S. 164-165
- Burkhardt, R.** 1963. Einfache und Schnelle Quantitative Bestimmung der Kondensierbaren Gerbstoffe in Weissen Weinen und Tresterweinen. Weinberg und Keller, Bank 10, S. 274-285.
- Canbaş, A.** 1971. Les facteurs de dissolution de composés phenoliques au cours de la vinification. Thèse Doctorat 3 ème Cycle, Bordeaux.
- Canbaş, A.** 1976. Şaraplarda Fenol Bileşiklerinin (Polifenollerin) Önemi ve Şarap Yapımında Fenol Bileşikleri Miktarını Belirleyen Faktörler. Türkiye Ticaret Odaları, Sanayi Odaları, Ticaret Borsaları Birliği S. 3-20.
- Fidan, I.** 1974. Piyasadan Temin Edilen Bazı Beyaz Şarapların Polifenol Miktarları Üzerinde Araştırmalar. A. Ü. Z. F. Yılı Cilt : 24 S. 254-257.
- Fidan, I.** 1975. Şarap Analiz Yöntemleri. Tekel Enstitüleri Yayınları, İstanbul, 176. S.
- Herrmann, K.** 1959. Über Katechine und Katechingerbstoffe und ihre Bedeutung in Lebensmitteln. Zeitsc. Für Lebens. Untersuc. und Forsch. Band 10, S. 487-507.
- Herrmann, K.** 1963. Über die Phenolischen Inhaltsstoffe der Trauben und des Weines (Flavonoide, Phenol - Karbonsäuren, Farbstoffe, Gerbstoffe). Weinberg und Keller, Band 10, S. 154-164, 323-324.
- Pompei, C. und Peri, C.** 1970. Determination of catechins in weines. Vitis, Band 9, S. 312-316.
- Rebelein, H.** 1965. Beitrag zur Bestimmung des Katechin - gehaltes in wein. Dt. Lebensm. Rundsch, 61, S. 182-183, 239-240.
- Ribéreau - Gayon, P. et Stonestreet, S.** 1966. Vorhemmen und Bedeutung der Catechine, Leukoanthocyanidine und der Gerbstoffe in Rotweinen. Vitis, 6, 1967 S. 344.