

Kükürt Dioksitin (SO₂) Şaraptaki Rolü ve Önemi

Prof. Dr. Arif. AKMAN

A.Ü. Zir. Fak. Gıda Bilimi ve Tek. Anabilim Dalı Emekli Öğr. Üyesi

Şarabın yapılmasında, olgunlaştırılmasında, kaplarda ya da şişelerde saklanmasında, şarap hastalık ve kusurlarının önlenmesinde kükürt dioksitin çok büyük rolü ve vaz geçilemeyecek önemi vardır. Denebilir ki, kükürtdioksitsiz şarabı olgunlaştırmak ve saklamak mümkün değildir. Kükürt dioksit kullanmadan, en geniş bir iyimserlikle, şarap içilemeyecek kadar bozulmasa bile, rengi, görünüşü ve tadı kötü bir durum alır. Şu halde kükürt dioksit kullanmadan değil şöyle böyle bir kalite şarabı, yine eli yüzü düzgün ve tat bakımından en mütevazı ve müsamahalı istekleri bile karşılayabilecek bir şarap yapılamaz.

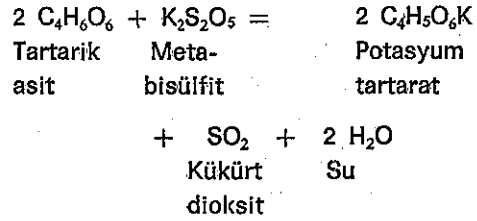
Öteyandan şarap teknolojisinde şimdiye kadar kükürt dioksitin yerini tutacak herhangi bir madde de bulunamamıştır. Bunun içindir ki, her memleketin şarap kanunlarında, ya da şarabın kontrolünü sağlayacak tüzük veya yönetmeliklerinde şıra ve şaraba belli ölçülerde kükürt dioksit katılmasına izin verilmiştir. Daha sonra kısaca değineceğimiz gibi, son zamanlarda askorbit asit (C vitamini) de kullanılmaya başlanmış ise de, bu organik asit, ancak kükürt dioksitin etkisini destekleyecek bir rol oynar ve yalnız başına kükürt dioksitin yerini tutamaz.

Şıra ve şaraba kükürt dioksit vermeye «Kükürtleme» diyoruz. Şu halde kükürtleme denildiği zaman, şıra ve şaraba elementer kükürt değil, kükürt dioksitin (SO₂) verilmesi anlaşılır. Şarap teknolojisinde şıradan ve hatta mayşeden başlayarak şarabın hemen her safhasında uygun ve gerekli miktarlarda kükürtleme uygulanır ve nihayet şişeleme sırasında da, aşağıda geniş ölçüde üzerinde durulacağı gibi, şarapta belli ölçülerde **serbest kükürt dioksitin** bulunmasına **mutlaka** önem verilir.

Bilindiği gibi şıra ve şarapların kükürtlenmesinde daha çok basınç altında sıvı duruma getirilmiş çelik kaplardaki **sıvı kükürt dioksit** (% 100), ya da bu sıvı kükürt gazından yapılan ve içinde % 4-6 kadar SO₂ bulunan **sulu kükürt gazı** kullanılır. Sulu kükürt gazı çok la-

bil olduğu için 0 derece sıcaklıkta % 8 lik, 10 derecede % 5.7 lik ve 20 derecede ise ancak % 4 lük eriyik yapılabilir.

İkinci kükürtleme aracı olarak potasyum metabisülfite, ya da potasyum piro-sülfite (K₂S₂O₅) de denilen sülfüroz asidin (H₂SO₃) bir tuz kullanılır. Potasyum metabisülfite, aşağıdaki formülde görülen reaksiyon gereğince :



ve teorik olarak % 57 SO₂ vermesi gerekirken, pratikte randıman % 50 olarak kabul edilip buna göre hesap edilerek kullanılır.

Metabisülfite kullanırken dikkat etmeli ve bu tuz eski olmamalıdır. Aksi halde şaraba kükürt dioksit veriyorum derken, tamamiyle etkisiz bir tuz kullanılmış olur. Zira potasyum metabisülfite parafinli paketlerde dahi yaklaşık 6 ay kadar etkili olabilir, paketi açılmış tabletlerde ise bu süre içinde ancak % 25 kadar SO₂ bulunur. Hele toz, ya da granüle halindeki metabisülfitler 3 ay sonra etkisini % 100 kaybeder.

Eskiden çok kullanılan kükürt şeritler bugün artık az kullanılmakta olup daha çok boş fiçilerin (Boş beton kapların değil!) konserve edilmesinde kullanılır. Kükürt şeritleri boş fiçilerin içinde yakılarak böylece fiçi içinde bir kükürt dioksit atmosferi oluşturulur ve bu sayede boş fiçiler küflenmekten ve sirkeleşmekten korunmuş olurlar.

Sıvı kükürt dioksitten yapılan % 2 lik sulu kükürt gazıda filtrelerin, şişelerin, mantarların dezenfekte edilmesinde kullanılır.

II. Kükürt dioksitin Şaraptaki Durumu

Şaraba verilen kükürt dioksit çeşitli şekiller alır. Şöyle ki; bir kısmı sulu kükürt

dioksit durumuna geçer (1. şekil). Bir kısmı ile su ile birleşerek sülfüroz asit haline gelir (2. şekil) :

$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$ (Sülfüroz asit) Sülfüroz asit de dissosiyeye olarak bir hidrojen verip :

$H_2SO_3 \rightarrow H^+ + SO_3H^-$ (3. şekil), ya da 2 hidrojen verip :

$H_2SO_3 \rightarrow H_2^{++} + SO_3^-$ şeklinde dissosiyeye olur (4. şekil).

Sülfüroz asitin dissosiyasyon derecesi şarabın pH derecesi ile sıkı sıkıya ilgili olup pH derecesi düşük, yani asidi yüksek şaraplarda daha az dissosiyeye olur. Yukarıda açıklanan 4 şekilden, şarapta etkili olan SO_2 şekli; 1. şekildeki sulu kükürt gazı ile 2. şekildeki H_2SO_3 asidinin **dissosiyeye olmamış** şeklidir. Buna göre önemli olarak şu durum söz konusu olur :

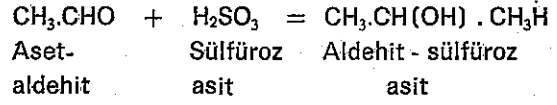
Aynı miktarda serbest, yani aktif kükürt dioksit, asidi yüksek şaraplarda mikroorganizmalara ve özellikle zararlı bakterilere karşı, asitçe fakir olan şaraplarda olduğundan daha fazla etkili olur. Bunun anlamı da asitçe fakir şarapların, asidi yüksek şaraplardan daha fazla serbest SO_2 ye ihtiyaç göstermesidir.

Bu durum özellikle şaraptaki sirke bakterileri ve süt asidi hastalığına sebep olan laktik asit bakterileri gibi hastalık yapan bakteriler bakımından kuşkusuz önem kazanır. Zira bu bakteriler serbest kükürt dioksitine karşı mayalarda olduğundan çok daha fazla duyarlıdır, ki daha sonra bu nokta üzerinde kısaca durulacaktır.

III. Kükürt Dioksitin Şaraptaki Olumlu Etkileri

Kükürt dioksitin şaraptaki etkisi 3 madde halinde toplanabilir :

1. Tat üzerine olan olumlu etkisi : Şaraba verilen SO_2 , olduğu gibi kalmayıp şarabın çeşitli maddeleriyle bileşikler yapar. Her ne kadar şaraptaki bazı maddelerle de az çok bileşikler yaparsa da, SO_2 nin başlıca bağlandığı madde, fermentasyon sırasında meydana gelen asetaldehittir (CO_3, CH_2O). Böylece bu birleşmeden asetaldehit — sülfüroz asit meydana gelmiş ve serbest asetaldehit bağlanmış olur :



Asetaldehidin bu şekilde bağlanmasının şarabın tadı bakımından büyük önemi vardır. Zira şarapta fermentasyon sırasında meydana gelen aldehit, serbest kaldığı takdirde şarapta istenmeyen ve hava tadı denilen yavan bir tat meydana gelmiş olur. Şu halde SO_2 , bu tadın oluşmasını önlemiş olur. Şarabın dinlendirilmesi sırasında kapların tam dolu bulundurulmaması halinde de şarap hava ile temasında al-kolden asetaldehit oluşur. Şu halde genel olarak kapların tam dolu bulundurulmasına daima önem vermeli ve böylece şarabın hiç bir zaman hava ile temasına meydan verilmemelidir. Bu noktada yalnız Şeri şarapları bir istisna teşkil eder.

Şarabın hava ile temasa gelmesi yalnız asetaldehit oluşması bakımından değil, aynı zamanda aerob olan sirke bakterileri ve çiçek hastalığını yapan Mycoderma yabancı mayaların gelişmesine de yol açar.

Bu arada önemli gördüğümüz bir noktaya da işaret etmek yerinde olur, ki bu da fermentasyona alınacak şıranın ölçülü miktarda kükürtlenmesidir. Her ne kadar mayalar belli ölçülerde kükürt dioksit gazına karşı fazla duyarlı değilse de, SO_2 yine de maya üzerinde engelleyici ve faaliyetini geciktirici bir etki yapar. Maya bu durumda SO_2 nin bu etkisinden kendini korumak için fazla asetaldehit yapıp SO_2 yi bağlama çabası içine girer. Böylece de şarabı asıl koruyacak olan serbest kükürt dioksit gazı ya tamamıyla, asetaldehitce bağlanmış olur, ya da pek azı serbest kalır.

Bu durumda ise şarapta gerekli serbest SO_2 yi sağlamak için giderek şaraba da fazla, SO_2 vermek gibi kısır bir döngüye girilmiş olur. Bu nokta göz önünde tutularak normal, yani ezilip hırpalanmamış üzümlerin şıralarına başlangıçta fazla SO_2 verilmeyip litreye 50-70 mg. ile yetinmelidir. Ancak, yurdumuz koşullarında üzümler çok kez çok uzak mesafelerden ve hatta branda bezi üzerine dökme olarak taşındıklarından işletmeye gelen üzümler fazla hırpalanmış, ezilmiş ve şırası akmış durumda olurlar. Bu gibi durumlarda üzümleri

hiç bekletmeden hemen işlemek ve imkân varsa separatörden geçirmek, ya da daha yüksek düzeyde, yani litreye 100 ve hatta üzüm-lerin durumuna göre 150 mg. kadar SO₂ vere-rek şırayı 12 saat kadar dinlendirdikten sonra aktarıp hemen fermantasyona almaktır ki bu işleme **tortu alma** diyoruz. Bu takdirde ise fer-mentasyonu sülfid mayalariyle, yani SO₂ ye alış-tırılmış mayalarla yapmak gerekir. Separatör-den geçirmenin, ya da tortu almanın bir yararı da polifenol anzimlerinin bir kısmının da şı-radadan ayrılmasını sağlamasıdır ki, bunun öne-mine daha aşağıda değinilecektir.

2. SO₂ nin yararlarından biri de **redüktif bir etki** yapmasıdır. Yani kükürt dioksit gazı, obsijeni bağlayarak şaraptaki **oksidasyonları** önler ki, bu olayın hem tat ve hem de şarabın rengi bakımından büyük önemi vardır. Oksi-dasyonla bir defa ve özellikle beyaz şaraplar-da güzel sarı renk, ya da yeşile çalan sarı renk, hatta esmerleşecek kadar koyulaşır; kırmızı şaraplarda ise güzel kırmızı rengin yerini kirli bir kiremit rengi alır ve tat da oksidasyonla kabalaşır.

Şarabın böylece koyulaşmasının nedeni ve sorumlusu ise **polifenoller** denilen renk ve ta-nenli maddelerdir. Polifenollerin oksidasyonun-da ise polifenoloksidaz anzimleri rol oynarlar. Şarapta bulunan bu anzimler oksijeni polifenol-lere naklederek böylece bunların oksidasyonuna ve sonuçta rengin koyulaşmasına ve tadın kabalaşmasına neden olurlar. SO₂ ise şarap-taki oksijeni bağlayarak böylece adı geçen en-zimlerin etkisini, yani oksidasyonu önlemiş olur. Kükürt dioksit gazının bu olumlu etkisi özellikle şaraplarımız için son derece **önemli** olup, üzerinde dikkatle durulması gerekir. Zira iklim koşullarının gereği olarak üzümlerimiz polifenollerce çok zengindir. Bundan dolayı da özellikle beyaz şaraplarımızın tadı kuzey mem-leketleri şarapları gibi ince olmaz.

Bundan dolayı üzüm-leri işlerken mümkün mertebe az polifenollerin şıraya geçmesine çalışmak gerekir ki, bu da günlük işleyecek kadar üzüm almak, işletmeye gelen üzüm-leri bekletmeden hemen işlemek, hatta mayşeden başlayarak şırayı gereği gibi kükürtlemek, sık-ma işini fazla uzatmayarak kısa zamanda sık-

mak gibi tedbirlerle sağlanır. Yukarıda sözünü ettiğimiz separatörden geçirme, ya da tortu alma işlemleri de oksidasyona neden olan poli-fenoloksidaz anzimlerinin bir kısmının tortu ile birlikte ayrılması ve böylece şaraba daha az anzim geçmesi bakımından önemlidir.

Şaraplık üzüm çeşitlerimizde doğal olarak polifenollerin fazla olması çeşitten çok iklim koşullarından ve bu bakımdan yağmur rejimi-nin düzensiz olmasından ileri gelse gerektir. Genel olarak bazı bölgelerimizde yağışlar az olduğu gibi, yağışların dağılışı da elverişsizdir ve dolayısıyla vejetasyon döneminin büyük bir kısmında yağışlar ya az olur, ya da bazan hiç olmaz. Asmanın az su alması sonucunda üzüm-lerimizde fazla miktarda polifenoller oluşur.

Burada bu bakımdan bir gözlemimi dile getirmek isterim ve bu gözlemimin ilgililerce paylaşılacağını umarım. Bu izlenimime göre; aynı çeşit bir üzümün, örneğin Hasandede üzümünün taban arazideki bağının üzümü ile, sırt-larda, yani kıraçtaki bağın üzümünün polifenol miktarları bakımından fark vardır. Taban arazi-deki bağın üzümünün rengi yeşil ve kabuğu ince olurken, aynı üzümün kıraçtaki bağın üzümünde kabuk çok daha kalın olduğu gibi, renk de koyu sarı ve hatta koyu benekli olur. bu üzüm-lerin tadı da buruktur.

Bunun nedeni de kalınlaşan ve koyulaşan kabuklarda daha fazla polifenollerin birikmiş olmasındandır. Sanırım durumun böyle olma-sında, asmanın kabuğunu kalınlaştırmak sure-tiyle kuraklığa karşı bir tedbir olarak daha fazla suyun buharlaşmasını önlemek çabasına girmesidir. Bunun sonucu olarak da örneğin taban arazideki bağın üzüm-lerinden yapılan şa-rabın tadı daha ince olduğu gibi renk de açık olur.

3. **SO₂ nin mikroorganizmalar üzerine et-kisi** : SO₂ gazı mikroorganizmalar üzerine şa-rabın lehine de bir etki yapar ki, bu olumlu etki, yukarıda da kısaca değinildiği gibi, özel-likle bakteriler bakımından önem kazanır. Ma-yalar SO₂ ye karşı fazla duyarlı olmamalarına karşılık özellikle şarabı hastalandıran sirke bakterileri ile laktik asit bakterileri fazla du-yarlıdır. Adı geçen bu bakteriler litrede 40 - 50 mg. SO₂ karşısında saf dışı olurlar, buna karşılık mayalar çok daha fazla kükürt diokside

dayanırlar. Örneğin *Saccharomyces cerevisiae* şarap mayaları ancak litrede 500 mg. SO_2 karışımında ölürler. Bu arada şaraplarda çiçek hastalığı yapan *Mycoderma* yabani mayaları da kükürt dioksit gazına karşı pek duyarlı değildir.

Şıra ve şaraba verilecek SO_2 miktarı bakımından dikkat edilecek nokta ise birden fazla miktarda kükürt dioksit vermeyip, şıradan başlayarak fermantasyondan sonra aklanmalar ve dinlendirme sırasında ihtiyaca göre ve azar azar kükürtlemeyi uygulamak ve bu arada şarapta her durumda daima bir miktar serbest kükürt dioksidin bulunmasına önem vermek ve gereğinden ve bulunmasına izin verilen miktardan fazla SO_2 vermemektedir. Zira fazla kükürt gazı olgunlaşmayı geciktirdiği gibi bukenin oluşmasını da önler. Kaldı ki, fazla kükürt gazı tatta bu gazın duyulmasına neden olur ki, bu da kusurdur. Fazla kükürt dioksit ağızda kuruluk yaptığı gibi başağrısına ve mide rahatsızlığına neden olur.

Son zamanlarda kullanılması tavsiye edilen askorbik asit (C vitamini), giriş kısmında da değinildiği gibi, kükürt dioksidin yerini tutmakla birlikte onu destekleyici bir rol oynar. SO_2 anzimatik oksidasyonları önlediği halde askorbik asit bu oksidasyonları önleyemez, ancak atmosferik oksidasyonları önlemekte rol oynayabilir. Bu itibarla şarabın yapımı ve dinlendirilmesi sırasında değil, ancak şişeye doldurulması sırasında şaraba verilir. Son filtrasyon ve şişeye doldurulma sırasında şarabın alacağı havanın yaratacağı oksidasyonlar, askorbik asit yardımıyla önlenmiş olur. Şaraba verilecek miktar da litreye 50 mg. kadardır.

III. Şişe Şarapları ve Kükürtleme

Söylemeye gerek yoktur ki, ancak iyi kalitedeki, ya da normal sofr şarapları şişeye alınırlar. Zira her şarap ve özellikle alkolü az, asidi, şekeriz kurumaddesi, kül ve gliseri miktarları düşük küçük şaraplar şişe şarabı olarak kullanılamazlar. Tat bir tarafa bırakılsa dahi bu gibi şaraplar fazla dayanmayıp bozulurlar. Oysa şişe şarapları uzun zaman tat ve görünüşünde herhangi bir değişme göstermemelidir. Hatta denebilir ki, şişe olgunluğuna

gelmiş bir şarap, şişede daha da gelişir, tadındaki köşeli taraftan törpülenmiş ve yuvarlanmış olarak tat inceler, ahenkli bir durum kazanır ve bu arada buke maddeleri de gelişerek, üzüm materyali ve uygulanan uygun işlemler sayesinde şarap kendine özgü bir karakter kazanmış olur.

Şişe şaraplarının görünüş ve karakterini muhafazada ise, kükürt dioksidin büyük rolü vardır. Kükürt dioksidin bu elverişli rolü de ancak şaraptaki **serbest SO_2 ile sağlanmış** olur; Şu halde şişeye alınacak şarapta belli miktarlarda serbest kükürt dioksidin bulunmasına **her zaman ve mutlaka** önem verilmelidir. Şarapta bulunacak serbest kükürt gazı miktarı ise şişeye doldurulması sırasında şarapta ve örneğin 1-2 yıl kadar sağlanacak şişelerde litrede 45-50 mg., daha uzun yıllar saklanacak olanlarda ise litrede 50-60 mg. serbest SO_2 olmalıdır.

Bu bakımdan şişeye alınacak şaraptaki serbest SO_2 miktarını, şişeye doldurmadan önce bilmek ve buna göre gerekli serbest SO_2 miktarını tamamlamak gerekir. Fakat uygulamada çok kez ancak şarap şişeye dolarken ya da 24 saat önce şaraptaki serbest SO_2 miktarı ölçülmekte ve buna göre gerekli miktar saptanmakta, daha doğrusu saplandığı sanılmaktadır. Oysa şişeye doldurduktan bir kaç gün sonra şaraptaki serbest SO_2 miktarı kontrol edildikçe çok kez görülür ki, bu serbest miktar sanıldığından, ya da hesaplandığından çok daha aşağı miktardadır ve örneğin litrede 50 mg. serbest SO_2 yerine bulunan miktar 30 miligramdır.

Zira şişeye alınmasından bir gün önce, ya da şişeye doldurmadan hemen önce şarapta bulunması istenen 50 mg. serbest SO_2 şeklinde ayarlamak, şaraba verilecek küçük miktarlarla mümkün olmaz. Düşünmek gerekir ki, şarapta SO_2 yi bağlayan asetaldehitten başka, diğer maddeler de bulunmakta olup, bunlar da pirüik asit, tanenli maddeler, ketoglutarik asit ve varsa glükoz gibi maddeler de olup bunlar da SO_2 yi bağlarlar ve SO_2 ile bu maddeler arasındaki reaksiyonun akışı ise, şarabın pH ve sıcaklık derecelerine göre günlerce sürebilir.

Bu noktayı bir örnekle açıklamaya çalışalım ve diyelim ki, litresinde serbest 50 mg. SO₂ bulunacak şekilde ayarlamak istenen şarapta bulunan serbest SO₂ miktarını tayin etmiş olalım ve diyelim ki, bu miktar litrede 10 miligramdır. Buna göre geri kalan 40 mg. serbest SO₂ bulunacak şekilde kükürtlemek gerekiyor. Oysa şarapta önceden tesbit edilen serbest 10 mg. SO₂, belki de 5 miligramdır. Zira SO₂ tayin edilirken, asetaldehitten başka SO₂ yi az çok bağlayan ve yukarıda açıklanmış bulunan maddeler de mevcut olup bunlar da iyodu okside etmekte, yani iyodu harcamaktadırlar, dolayısıyla bunların harcadığı iyotda hesaba girerek SO₂ olarak görülmektedirler. Bu maddelerden SO₂ olarak görülen miktar ise, litrede 5 - 10 miligram arasında olabilir.

Şu halde bu kimyasal reaksiyonların gidişini göz önüne alarak, şişeye alınacak şaraptaki serbest SO₂ miktarı bir iki hafta önceden zaman zaman kontrol edilmeli ve bu kimyasal reaksiyonlar sona erince, yani SO₂ bağlayan maddeler doyunca ancak o zaman serbest SO₂ miktarını ayarlamaya çalışmalıdır. Ancak bu

yolla artık şarapta bulunan serbest SO₂ miktarı kolaylıkla saptanabilir.

Şayet şaraptaki serbest SO₂ miktarı bir kaç gün sabit kalıyorsa artık SO₂ yi bağlayan maddelerde reaksiyon sona ermiş, yani bu maddeler artık doymuş demektir. Şu halde pratikte bu noktaya önem vererek şişe şaraplarında doğru miktarlarda serbest SO₂ nin bulundurulmasına gayret etmelidir.

Son olarak bir nokta üzerinde durmak isterim : Şaraplarımızda bulunmasına izin verilen serbest SO₂ miktarları tatlı şaraplarda 100, kuru beyaz şaraplarda 50, kırmızı şaraplarda ise 30 miligramdır. Kanıma göre kuru beyaz ve kırmızı şaraplarda bulunacak serbest kükürt dioksit miktarlarını bir miktar daha yüksek tutarak beyaz kuru (sek) şaraplarda litrede 50 - 60, kırmızı şaraplarda 40 - 50 miligram üzerinden bulundurulması uygun olacaktır. Zira şaraplarımızda asit miktarları genel olarak düşüktür. Bu da asidin SO₂ yi destekleyici gücünün daha az olmasına neden olur ki, bu noktaya daha önce işaret edilmiş bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Trost, G. Technologie des Weines. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart 1972.
- Dittrich, H. Mikrobiologie des Weines. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart 1977.
- Schanderl, H. Mikrobiologie des Mostes und des Weines. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart 1959.

- Ketteren, W. Bedeutung von SO₂, CO₂ und Sauerstoff bei der Abfüllung. Die Weinwirtschaft - Technik, Nr. 5, 1985.
- Akman, A. - Yazıcıoğlu, T. Şarap Kimyası ve Teknolojisi. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları, Sayı 160, 1960.
- Akman, A. Fermantasyon Mikrobiyolojisi, 2. Baskı, A.Ü. Ziraat Fakültesi yayınları, sayı 35, 1964.