

## ŞARAP MANTARINDA KLOR ve HİDROJEN PEROKSİT UYGULAMALARI

### HYDROGEN PEROXYDE AND CHLORE APPLICATIONS IN CORKS

R. Ertan ANLI

Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

**ÖZET:** Şarap teknolojisinde karşılaşılan önemli sorunlardan biri "mantar kokusu" problemidir. Bu sorun özellikle mantarın doğadan tabakalar halinde alınıp işlenmesine kadar geçen aşamada bir takım küflerle kontamine olarak TCA ve TCP gibi bileşenlerinin mikrobiyel metilasyona özellikle 2,4,6 trikloroanaizole dönüşümü sonucu oluşmaktadır. Bu çalışmada mantar kokusu problemi olarak bilinen bu sorunla da doğrudan ilişkili olan klor uygulaması ve buna alternatif olan hidrojen peroksit uygulamaları üzerinde durulmuştur.

**ABSTRACT:** Corkinnes is one of the biggest problem on the wine-technology. The growth of molds on cork can form TCA from TCP by microbial methylation. The occurrence of some chlorophenols (trichlorophenols, tetrachlorophenols and pentachlorophenols) on corkwood by contamination and the microbiological transformation of those phenols to the anisols (mainly 2,5,6 trichloroanisol) caused the corkinnes. In this study the application of chlore and hydrohen peroxyde were compared by their roles on the cork problems.

#### GİRİŞ

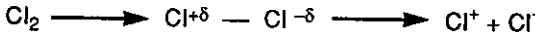
Şarap mantarı kullanımı 17. yüzyıla kadar uzanmaktadır. Mantar meşesi *Quercus suber L.* yaygın olarak Portekiz ve İspanya'da yetiştirilmekte, ağacın kabukları yaklaşık her 10 yılda bir soyularak şişe mantarına işlenmektedir (FİDAN ve ANLI, 2000). Mantar meşesinden mantar üretimi belli temel aşamalar içermektedir. Buna göre; belli bir kalınlığa ulaşan mantarlar hasat edildikten sonra öncelikle 2-3 yıllık bir süre boyunca doğada güneş ve yağmur altında olgunlaşmaya bırakılırlar. Bu dönemde mantarın ham yapısı kaybolur, mantar yapıdaki polifenoller okside olur. Sonuçta doku yumuşar ve olgunlaşır. Daha sonra tabakalar halinde dezenfekte edilen mantarlara kesme, dilimleme ve silindirik zımbalama işlemlerinin ardından yeniden dezenfeksiyon işlemi uygulanır.

Mantar doğal bir ürün olduğundan kalitesi üzerinde doğal koşulların etkisi büyüktür. Toprak yapısı, iklim koşulları gibi temel özelliklerin yanında gübreleme, herbisid ve pestisid kullanımı gibi tarımsal uygulamaların etkisi göz ardı edilemez (ULRICI, 1992).

Yapılan çalışmalar, ağaçtan tabakalar halinde alınan mantarları temiz suyla yıkamanın yeterli bir dezenfeksiyon sağlamadığını göstermiştir. Ağaçtan toplandığında ıslak halde bulunan mantar ısınmaya başlamakta, bu sırada bazı küf mantarları ile kontamine olabilmektedir. Özellikle *Penicillium glaucum* ve *Aspergillus niger* mantar dokuda hızla gelişen küflerdir. (RIBOULET, 1982; RIGAUD ve ark. 1984) Çevre koşullarına bağlı olarak küfler tanenleri enzimatik bir reaksiyon ile polifenollere dönüşmektedir. Oluşan polifenoller ise mantarların dezenfeksiyonunda sıkça kullanılan klorlu çözeltilerde klorofenollü bileşenlere dönüşebilmektedir. Olayı daha iyi değerlendirebilmek için klorun yapısını ve sulu ortamdaki reaksiyonlarını iyi tanımak gerekir. Bilindiği gibi periyodik sistemin 17. Elementi olan klor farklı kimyasal reaksiyonlar verebilen elektronegatif bir atomdur. Cl<sup>-</sup> iyonu halinde negatif yapıda olabildiği gibi, kısmi pozitif yapı da gösterebilir. Bu durum klorun oksidasyon derecesi olarak da tanımlanmaktadır. Klorür iyonu çözelti içinde temel olarak üç ana form bulunmaktadır:

- Klorür iyonu (Cl<sup>-</sup>) : -1 oksidasyon derecesinde, indirgenmiş
- Diklor (Cl<sub>2</sub>) : nötr formda, gaz halinde, suda kısmen çözünebilir, yeşile kaçan rengi ve kendine özgü kokusu ile kolayca fark edilebilir.

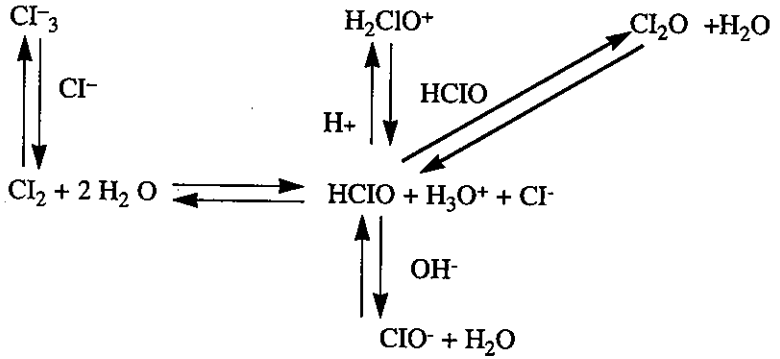
- Okside klor ( $Cl^{+\delta}$ ) : oksidasyon derecesi +1 ila +7 arasında değişen hipoklorik asit (HClO), veya oksidasyon derecesi +1 olan hipoklorit iyonu ( $ClO^-$ )



Okside hipoklorik asit veya hipoklorit iyonu kısmi olarak pozitif yükle yüklenmiştir. Bazı diklor örneklerinde görüldüğü gibi elektrofil yer değiştirme reaksiyonlarında yer alır. Organik materyaldeki oksidasyon reaksiyonlarında hipoklorik asit (hipoklorit iyon), en azından geçiş aşamasında diklora, sonra da klorür iyonuna dönüşür (MASSE, 1989).



Yapılan çalışmalar, dezenfeksiyon amacı ile klorlanan sularda organik materyal yükünün fazla olmasının istenmeyen kokulara neden olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle klorofenoller, klorlu asitler, klorlu ketonlar ve halometanlar bu tip kötü tat ve koku oluşturmundan sorumlu



Şekil 1. Sulu ortamda klorun reaksiyonları (MASSE, 1989)

tutabileceğimiz bileşenlerdir. Bu tip kokuları engellemenin en kestirme yolu ise organik yükü klorlamadan önce azaltmaktır. Aynı durum mantarlara uygulanan klorlama işleminde de geçerlidir (DORE, 1989).

### Mantar Dokunun Bileşimi

Mantar doku temel olarak aşağıdaki bileşenlerden oluşmuştur (RIBOULET, 1982)

- Suberin: mantar dokuya özgü polihidroksillenmiş poliester yapı; mantarın hidrofob özelliğini sağlar. Mantarın yaklaşık %45'ini oluşturur.
- Selüloz ve polisakaritler: Bitki dokularda bulunan  $\beta$ -D-glukoz yapı ve polisakaritlerden oluşan bu doku mantarın yaklaşık %12'sini oluşturur.
- Lignin : Az ya da çok karboksillenmiş ve hidroksillenmiş polimer, kompleks aromatik halka yapı olup, mantar dokunun sertliğini, sağlamlığını sağlar. Lignin yapının boşluklarında aromatik, polar yapıda bileşenler ve tanenler bulunur. Mantar dokunun yaklaşık %27 kadarını oluşturur.
- Tanenler: Mantar dokunun %6'sını oluşturur.
- Seroidler: Organik çözücülerde çözünürler ve mantar dokudaki sızdırmazlığı sağlayan bileşenlerdir. Mantarın %5'ini oluşturur.
- Diğer bileşenler: mineral maddeler, su, gliserin gibi bileşenlerden oluşan bu yapı mantarın % 6'sını oluşturur.

Şarap mantarındaki lignin, içerdiği aktive olmuş aromatik moleküllerle elektrofil yer değiştirme reaksiyonlarına katılır ve yine  $Cl_2$ , HClO ve  $ClO^-$  gibi (Cl gibi elektrofil özelliğe sahip) reaktiflerle reaksiyona girer.

Şarap mantarı hipoklorit gibi bir bileşenle muamele edildiğinde, OH<sup>-</sup> gibi elektron taşıyıcı grup bulunduran fenol, ClO<sup>-</sup> içeren sulu ortamda reaksiyona girerek poliklorofenoller ve klorün oksidasyon ürünlerini oluşturur. Diğer yandan, mantar dokudaki klorofenoller pestisidlerle işlem sonucu oluşabildiği gibi mikrobiyolojik yolla da sentezlenebilir.

Klorlu bileşenlerin mantar kokusu üzerine olan etkisi birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir (MASSE, 1991). Birçok araştırmacı yaptıkları çalışmalarda mantar kokusu üzerinde pentaklorofenollerin rolünü ortaya koymuşlardır. TANNER ve ZANIER (1978, 1983) yıllarındaki çalışmalarla mantar kokusunun TCA (trikloroanizol) ve TCF (triklorofenol) gibi bileşenlerin ne denli önemli bir role sahip olduklarını saptamışlar ve araştırmacılar daha önceki çalışmalarında öne sürdükleri, TCA oluşumunda mantarların yıkanması aşamasında dezenfeksiyon amacı ile klor kullanımının etken olduğu yönündeki hipotezlerini kanıtlamışlardır. Diğer yandan MAUJEAN ve ark. (1985) çalışmalarında 2,4,6 TCA oluşumunda *Penicillium* küflerinin oynadıkları rolü belirlemişlerdir.

Bu durumda mantar kosusuna yol açabilecek klor kalıntısı aşağıdaki nedenlerle oluşabilir;

A- Mantar dokunun tabakalar halinde işlenmesi sırasında oluşan kontaminasyonlar:

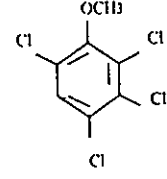
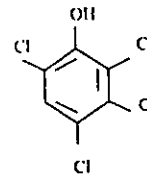
- Atmosferik klor ile,
- Ormanlarda uygulanan klorlu işlemler yoluyla,

B- İşlenmiş mantardaki kontaminasyonlar:

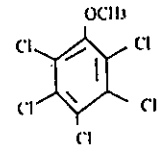
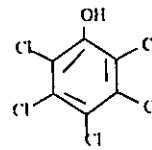
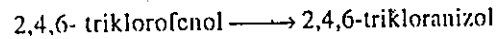
- Klorlu dezenfektanlarla yıkama ile,

C- Şaraptaki kontaminasyonlar:

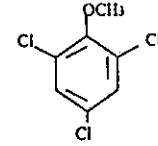
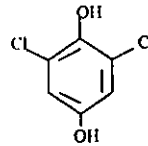
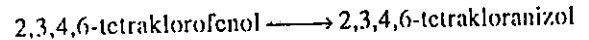
- Mahzenlerin klorlu bileşenlerle dezenfeksiyonu,
- Kullanılan tahta materyalin klorlu bileşenlerle işlem görmesi,



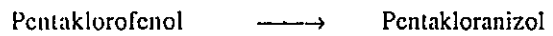
Küflenme



Küflenme



Küflenme



Şekil 2. Klorofenol ve kloroanizollerin oluşumu

Mantar kokusunu önlemenin aslında en temel yolu mantarın tabaklar halinde fabrikaya gelmesinden önce topraktan *Streptomyces* kontaminasyonunu engellemeye çalışmaktır. Diğer yandan fabrikada oluşabilecek bir kontaminasyonu önlemek için ise SO<sub>2</sub> ile işlem gördükten sonra polietilen torbalarda saklanan mantarlar tercih edilmeli, depolama mahzen sıcaklığı 15-20°C arasında tutulmalı ve bağıl nem %70'i aşmamalıdır. Mantarlardaki mevcut mikroorganizma yükünü azaltmak da kullanılan yöntemler arasındadır. Örneğin 115°C'de 60 dakika süre ile uygulanacak bir ısı işlem yeterli olabilmektedir. Yine radyoaktif ışın uygulaması da bu konuda ilgi çekici uygulamalar arasında yer almaktadır (MASSE ve SABATE, 1985).

#### Hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) uygulaması

Son yıllarda mantar üretim prosesinde klorla yıkama yerine alternatif olarak kontrollü düzeyde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulamaları önem kazanmaya başlamıştır. Bu amaçla birçok işletme kostik soda, su ve hidrojen peroksit karışımıyla çözelti hazırlamaktadır. Bazik karakterdeki bu çözeltide hidrojen peroksit aşağıdaki reaksiyon gereği su ve oksijene parçalanmaktadır:



Bu reaksiyonla suber yapı bozulmakta, O<sub>2</sub> mantar dokuyu etkilemekte ve kapilaritenin artmasını sağlamakta, diğer yandan kostik soda ve poreksid, selüloz üzerine etki ederek oksiselülozu oluşturmaktadır. Doğrudan oksidasyon sonucu ağarma ya da beyazlaşma dediğimiz olay olmaktadır. Bu uygulamadan sonra peroksit kalıntısını uzaklaştırmak için birçok yıkama uygulaması yapmak gerekmektedir. Farklı konsantrasyonda ve farklı kalitede peroksit uygulamaları yapıldığı için bu uygulama sonraki yıllarda yerini "kontrollü peroksit uygulaması"na bırakmıştır. Buna göre peroksit solüsyonunu hazırlarken katalizör kullanılmakta ve pH 7'de tutularak nötr ortam sağlanmaktadır. Böylece mantarın direkt oksidasyonu engellenerek suber dokunun bozulmasının önüne geçilmekte, aynı zamanda aerob mikroorganizmalar, laktobasiller, küf mantarları, mayalarla birlikte mantar dokudaki lentisellerin içindeki tanenin de uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Sonuç olarak karşımıza sızdırmazlık, koku ve yapısal bakımdan sorunsuz mantarlar çıkmaktadır.

Kontrollü peroksit uygulanan mantar örnekleri gerek mikrobiyolojik gerekse fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından böyle bir uygulama geçirmemiş mantarlarla karşılaştırılmışlar ve sonuçta uygulamanın başarılı olduğu sonucuna varmışlardır. Buna göre mezofil aerob bakteri sayısı 29, maya ve *Penicilum* küllerinin sayısı ise 64 iken, uygulama sonunda < 10 düzeyine inmiştir. Araştırmacılar, diğer yandan mantar dokudan yüzeysel, yanıl ve dikey kesitler olarak mikrofotografılarını çekmişler ve yıkama işleminin mantar dokunun yapısını değiştirmediği sonucuna varmışlardır.

Yapılan bir başka çalışmada ise; 38 x24 boyutundaki hidrojen peroksit uygulaması yapılmış mantar örnekleri ve şahit örnekler 37°C sabit sıcaklıkta ve % 50 bağıl nemde beyaz, roze ve kırmızı şaraplarla muamele edilmişler ve böylelikle şarapla temas eden yüzey yaklaşık 23 defa artmıştır. Şaraplar bu koşullarda yaklaşık 30 gün süreyle anaerobik ortamda tutulmuşlardır. Bu süre boyunca şaraplarda toplam ve serbest kükürt analizleri yapılmış ve kükürt miktarında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Aynı araştırmacılar benzer koşulları (37°C sıcaklık ve %50 bağıl nem) bu defa şeker miktarında bir değişim olup olmadığını belirlemek amacı ile yapmışlar ve ksiloz, arabinoz, glukoz, sakkaroz, laktoz ve maltoz gibi şekerlerde oluşabilecek değişimleri araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar kırmızı şaraplarda ve roze şaraplarda şeker düzeylerinin hidrojen peroksit uygulanan ve uygulanmayan örneklerde önemli bir değişim göstermediğini ortaya koymuştur. Pembe şaraplarda şahit örnekte toplam 2.30 g/l toplam şeker belirlenirken, işlem yapılmış örneklerde 2.33 g/l belirlenmiştir. Diğer yandan mantar örnekleri sızdırmazlık ve geçirgenlik testinde de denenmiş, bu amaçla örnekler damıtık su, %15 (v/v) alkol ve %3'lük asetik asit içinde 10 gün süre ile bekletilmiş ve işlem gören ve görmeyen örneklerde bu yönde de bir farklılık belirlenmemiştir (PUERTO, 1992).

## TARTIŞMA ve SONUÇ

Şarap teknolojisinde mantar kullanımı özel bir dikkat ve bilgi gerektirmektedir. Yapılan çalışmalarla gerek mantarın üretim aşamasında, gerekse işlendikten sonra fabrikadaki işlemler sırasında klorlu bileşenlerle mümkün olduğunca temasını azaltmak gerektiğini ortaya konmakta, klora alternatif olarak uygulanan hidrojen peroksitin uygun doz ve koşullar sağlandığı takdirde kullanılabileceğini ve bu uygulamanın mantarın gerek kimyasal ve gerekse fiziksel yapısında herhangi bir sorun yaratmadığını sonucuna varılmıştır. Diğer yandan mantar kokusunu önlemek amacıyla *Penicillium*, *Aspergillus* ve *Streptomyces* gibi mikroorganizmaların yükünün mantar işleme ve muhafaza aşamalarında mutlaka azaltılması gerektiğini belirlenmiştir (DAVIS ve ark. 1981). Ayrıca, çalışmalar mantar kokusunun farklı kaynaklardan gelebileceğini, bu kaynakların farklı olması nedeniyle teşhisin güç olduğunu ve mantar kullanımında ortaya çıkabilecek sorunlar karşısında şarap üreticileri ile mantar üreticilerinin mutlaka işbirliği içinde olmaları gerektiğini göstermektedir. Mantarla ilgili sorunlar sadece mantar kokusundan oluşmamaktadır. Ancak, fiziksel ve kimyasal kökenli sorunlar yetiştirme ve üretim koşullarının daha iyi kontrolü ile çözülebilecek nitelikte görünmektedir.

**KAYNAKLAR**

- DAVIS, C.R., FLEET, G.H., ve LEE, T.H. 1981. The microflora of wine corks. *Grapegrower Winemaker*, 208, 42-44
- DORE, M. 1985 Chimie des oxydants-traitements des eaux. *Technique et Documentation de Lavoisier*.
- FIDAN, I., ANLI, R.E. 2000. Özel Şaraplar, Kavaklıdere yayınları, no: 3, 205 s.
- MASSE, J. 1991. Chlore-Liege. *Rev. Des Oenol. Decembre*, no: 62, 13-14.
- MAUJEAN, A., MILLERY, P. ve LEMARQUIER, H. 1985. Explication biochimiques et metaboliques de la confusion entre gout de bouchon et gout de moisi. *Rev. Fr. Oenol.* 99, 55-62.
- MASSE, J., SABATE, 1985. Procédé de traitement spécial pour des produits en liege. F. Patent, 02.547.696 (Brevet orijinal)
- PUERTO, F. 1992. Traitement des bouchons: Lavage au peroxyde controlé. *Rev. des Oenol.*, Juin, no: 64, 21-26.
- RIBOULET, J.M. 1982. Contribution a l'étude chimique et microbiologique des "gouts de bouchons" dans les vins.
- RIGAUD, J., ISSANCHOU, S., SHARRIS, F. ve LANGLOIS, D. 1984. Incidence des composés volatils issus du liége sur le goût de bouchons des vins. *Sciences des Aliments.* 4 (1), 81-93.
- TANNER, H. ve ZANIER, C. 1981. Zur analytischen Differenzierung von Mufton und Korkgeschmack in weine. *Z. Obst-u. Weinbau* 119, 468-473.
- ULRICI, C. 1992. Aspect de la fabrication des bouchons en liege. *Rev. des Oenol.*, Septembre, no: 65, 23-28.

**GIDA DERGISİ 2002 YILI ABONE ÜCRETİ**

6 SAYI İÇİN 20.000.000.- (Yirmi milyon) TL.'sı olarak belirlenmiştir.  
Fiyata KDV ve normal posta ücreti dahildir.

**GIDA DERGISİ 2002 YILI DİZGİ ÜCRETİ**

45.000.000.- (Kırkbeş milyon) TL.'sı olarak yeniden belirlenmiştir.  
Bu ücretin bir kısmı iki hakeme ödenecek ve kalan ise dizgi ücreti olarak kullanılacaktır.