

Et Ürünlerinde Mikotoksin Oluşumu

Zerrin APAYDIN

Ç.Ü. Ziraat Fakültesi, Tarım Ürünleri Tekn. Bölümü — ANKARA

ÖZET

Aspergillus ve Penicillium grubu küfler, mikotoksin oluşturan belli başlı küflerdir. Mikotoksin oluşumu, küfün çeşidine, ortamda bulunan besin maddelerine, Sa - değerine, pH - değerine, Eh - potansiyeline, sıcaklık ve zamana bağlı olarak değişir. Et ve ürünlerinden izole edilen ve sentetik besi ortamında (Malzextrakt-Agar) Penicillium ve Aspergillus'lar tarafından üretilen, kimyasal yöntemle tesbit edilen belli başlı mikotoksinler; Aflatoxin, Brevianamid, Citreoviridin, Citrinin, Cyclopiazon asit, Fumitremorgen B, Gliseofulvin, Ochratoksin A, B, Patulin, Penicillin asit, Penitrem A, PR - Toksin, Roquefortin, Rugulosin, S - Toksin, Sterigmatocystin, Tremortin A, Verruculogen TR1, Xanthomegnin dir. Küflendirilmiş et ürünlerinde, mikotoksin oluşumunu engellemek ve kontrollü üretimi sağlamak amacı ile *P. nalgiovense* starter kültür olarak önerilmektedir.

EINFLUSS VON TOXINBILDUNG IN

FLEISCHERZEUGNISSEN

ZUSAMMENFASSUNG

Allgemein werden die Penicillien und Aspergillen zu den potentiellen Mykotoxinbildern gezählt. Die Bildung von Mykotoxinen selbst ist jedoch von der Schimmelpilzart und vom Stamm abhängig. Insbesondere kann sie auch durch Nährstoffe, Aw - Wert, pH - Wert, Eh - Wert, Temperatur und Zeit stark beeinflusst werden. Die von Fleischerzeugnissen stammenden Penicillien und Aspergillen isolate bildeten auf dem synthetischen Medium Malzextraktagar folgende chemisch nachweisbare Mykotoxine; Aflatoxin, Brevanamid A, Citreoviridin, Citrinin, Cyclopiazonsäure, Fumitremorgen B, Gliseofulvin, Ochratoksin, A, B, Patulin, Penicillinsäure, Penitrem A, PR - Toxin, Roquefortin, Rugulosin, S - Toxin, Sterigmatocystin, Tremortin A, Verruculogen TR1, Xanthomegnin. Es stellt sich daher die Frage nach der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von verschimmel-

ten Fleischerzeugnissen überhaupt. Für eine kontrollierte Beschimmelung und zur Einschränkung des gesundheitlichen Risikos wird deshalb als Schimmelpilz Starterkultur *P. nalgiovense* empfohlen.

1. GİRİŞ

Mikotoksin, belirli küf mantarlarının metabolizma ürünü olup, insan ve hayvanlarda zehir etkisi gösterir. Bu metabolizma ürünleri, toksik ve kanserojenik maddelerdir. Gıda ve hayvan yemlerinde bulunduğu gibi et ve ürünlerinde de bulunabilmektedir.

Mikotoksin, ete çoğunlukla hayvan yemlerinden, hayvanın kontamine olmuş yemi yemesi ile, daha sonrada et ve yağa organlar aracılığı ile taşınır.

Etin küflenmesi, her zaman mikotoksin oluşumunda rol oynamaz. Ancak, et ürünlerinde bu önemli bir konudur. Özellikle fermente su-cuk gibi uzun sürede olgulaştırılan ürünlerde istenmeyen küflerin gelişmesine sık sık rastlanmaktadır.

Birinci derecede Penicillium, Aspergillus ve Fusarium et ve ürünlerinden mikotoksin oluşturmaktadırlar. Fusarium'un kaynağı çoğunlukla hayvan yemleridir ve ete taşınmasında önem kazanır. Ancak et ürünlerinde bu küflere pek rastlanmamaktadır (Reiß, 1981).

2. ET ÜRÜNLERİNDE BULUNAN KÜF

MANTARLARININ TOKSİSİTELERİ

Değişik küf mantarları, değişik mikotoksinleri oluştururlar. Gruplar, kalitatif ve kantitatif olarak toksin oluşturup oluşturmadıklarına göre birbirinden ayrılırlar. Mikotoksin oluşumu, substratın su aktivitesi, pH, redoks potansiyeli, sıcaklık, süre ve karbonhidrat miktarına bağlı olarak değişir (Reiß, 1981).

Mikotoksin, düşük su aktiviteyi değerlerinde oluşur. Tablo 1'de bazı mikotoksinler ve oluştuğu su aktiviteyi değerleri verilmiştir.

Tablo 1. Bazı Mikotoksinlerin Oluştuğu Su Aktiviteleri Değerleri (Reiβ, 1981).

| Mikotoksin | Sa - Değeri |
|------------------|-------------|
| Penitrem A | 0,94 |
| Citrinin | 0,90 |
| PR - Toksin | 0,90 |
| Penicillin asit | 0,89 |
| Patulin | 0,88 |
| Cyclopiazon asit | 0,87 |
| Roquefortin | 0,87 |
| Citreoviridin | 0,86 |
| Griseofulvin | 0,85 |
| S - Toksin | 0,84 |
| Aflatoksin | 0,82 |

Mikotoksin oluşumunu etkileyen diğer önemli faktör sıcaklıktır. Jambon ile yapılan bir araştırmada, 15°C de Ochratoksin, 25°C de

Citrinin ve 20 - 30°C ler arasında da Aflatoksin oluştuğu saptanmıştır (Reiβ, 1981).

Mikotoksinin çeşidine göre de oluşum hızı değişmektedir. Fermente sucukta Cyclopiazon asit, olgunlaşma periyodunun ilk 2 haftasında oluşurken, Aflatoksin, Sterigmatocystin, Citreoviridin ve Rugulosin olgunlaşmanın ilk haftasında meydana gelmektedir. Bu gelişme, şüphesiz küf mantarlarının optimum gelişme sıcaklıklarına ve ortamda karışık kültürlerin bulunmasına göre değişiklik göstermektedir.

Mikotoksinin et ürününde oluşması halinde, yüzeyde ve yüzeyden itibaren 5 mm derinliğe kadar geçebilmektedir. Ürüne difyuzu ise, mikotoksinin su ve yağda çözünbilme durumuna ve pH ya bağlı olarak değişmektedir (Reiβ, 1981).

Tablo 2. Deneysel Olarak Aşılana Küf Mantarları ve Oluşturdukları Mikotoksinler (Reiβ, 1981):

| Mikotoksin | Küf Mantarları | Et Ürünleri |
|------------------|----------------|------------------------|
| Aflatoksin | A. flavus | Domuz, sığır eti |
| | A. parasiticus | Fermente, pişmiş sucuk |
| Citreoviridin | P. miczynskii | Jambon |
| | P. viridicatum | Fermente sucuk |
| Citrinin | P. cyclopium | Jambon |
| | P. viridicatum | Fermente sucuk |
| Cyclopiazon asit | P. puberulum | Fermente sucuk |
| | A. ochraceus | Jambon |
| Ochratoksin A,B | A. ochraceus | Jambon |
| Patulin | P. expansum | Fermente sucuk |
| Rugulosin | P. variabile | Fermente sucuk |
| Sterigmatocystin | A. versicolor | Fermente sucuk |
| | | Jambon |

2.1. Penicillium Toksinleri

Penicillium grubu küfler, hem istenen hem istenen hem de istenmeyen küflerdir. Hayvan

yemlerinden ve et ürünlerinden isole edilen 761 Penicillium, yarı sentetik besi ortamlarına aşılana toksisiteleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar tablo 3'de gösterilmektedir.

Tablo 3. *Penicillium* İsolatları ve Toksin Oluşturmaları Üzerine Yapılan Araştırma Sonuçları (Hofmann, 1985) :

| Tür | İsolat sayısı | T o k s i n T e s t i | | |
|--|---------------|---|------------|-------------|
| | | Kimyasal | Biyolojik | Kim. + Biy. |
| <i>P. verrucosum</i> var. <i>cyclopium</i> | 323 | 251/116 : CY 64 : ST/PS 35 : ST 26 : PN 10 : PS | 298 | 310 |
| <i>P. chrysogenum</i> | 147 | 0 | 70 | 70 |
| <i>P. verrucosum</i> var. <i>verrucosum</i> | 67 | 32/ 25 : OA 6 : BA/XA 1 : BA | 26 | 40 |
| <i>P. requentans</i> | 40 | 0 | 32 | 32 |
| <i>P. nalgiovense</i> | 38 | 0 | 14 | 14 |
| <i>P. variabile</i> | 26 | 22/ 22 : RG | 18 | 24 |
| <i>P. corylophilum</i> | 19 | 0 | 11 | 11 |
| <i>P. roqueforti</i> | 19 | 19/ 18 : PT 6 : PR 5 : PR/RQ | 15 | 19 |
| <i>P. expansum</i> | 17 | 17/ 13 : PT/CT 4 : PT | 17 | 17 |
| <i>P. brevi - compactum</i> | 13 | 9/ 9 : BA | 4 | 12 |
| <i>P. rugulosum</i> | 10 | 1/ 1 : RQ | 10 | 10 |
| <i>P. citrinum</i> | 6 | 4/ 3 : CV 1 : CT | 4 | 4 |
| <i>P. camamberti</i> | 5 | 5/ 5 : CY | 4 | 5 |
| <i>P. concertricum</i> | 5 | 5/ 4 : GR 1 : PT | 3 | 5 |
| <i>P. griseofulvum</i> | 3 | 3/ 2 : GR/PT/CY 1 : GR | 3 | 3 |
| <i>P. digitatum</i> | 2 | 0 | 0 | 0 |
| <i>P. echinalatum</i> | 2 | 1/ 1 : CY | 2 | 2 |
| <i>P. nigricans</i> | 2 | 1/ 1 : GR | 0 | 1 |
| <i>P. albidum</i> | 1 | 0 | 1 | 1 |
| <i>P. funiculosum</i> | 1 | 0 | 0 | 0 |
| <i>P. islandicum</i> | 1 | 0 | 0 | 0 |
| <i>P. italicum</i> | 1 | 0 | 0 | 0 |
| <i>P. purpurescens</i> | 2 | 0 | 1 | 1 |
| <i>P. simplicissimum</i> | 1 | 1/ 1 : FB/PS/VR | 1 | 1 |
| <i>P. verrucosum</i> var. <i>corymbiferum</i> | 1 | 0 | 0 | 0 |
| <i>P. spec.</i> | 10 | 3/ 3 : PT | 5 | 7 |
| Toplam : | 761 | 374 | 540 | 590 |
| Yüzde : | 100 | 49,1 | 71 | 77,5 |

BA : Brevianamid A, CV : Citreoviridin, CT : Citrinin, CY : Cyclopiazon asit, FB : Fumitremorgen B, GR : Griseofulvin, OA : Ochratoxin A, PT : Patulin, PS : Penitrem A, PR:PR - Toksin, RQ : Roquefortin, RG : Rugulosin, ST:S - Toksin, VR : Verrucologen TR1, XA:Xanthomagnin.

Mikotoksin saptanmasında, biyolojik yöntem olarak, deniz yengeci, balık larvası ve yumurta embriyosu testleri, kimyasal yöntem olarak, ince tabaka kromatografisi kullanılmıştır (Reiβ, 1981).

Tablo 4. Et Ürünlerinde Oluşan Penicillium Toksinleri (Ciegler, A., 1972) :

| Mikotoksin | Tür |
|--------------------------|--------------------------|
| Penicillin asit | <i>P. viridicatum</i> |
| | <i>P. expansum</i> |
| | <i>P. janthinellum</i> |
| | <i>P. cyclopium</i> |
| | <i>P. simplicissimum</i> |
| | <i>P. commune</i> |
| | <i>P. martensii</i> |
| Ochratoxin A | <i>P. viridicatum</i> |
| | <i>P. variabile</i> |
| | <i>P. commune</i> |
| | <i>P. cyclopium</i> |
| Tremortin A | <i>P. purpurescens</i> |
| | <i>P. palitans</i> |
| | <i>P. commune</i> |
| | <i>P. frequentans</i> |
| Citrinin | <i>P. citrinum</i> |
| | <i>P. claviforme</i> |
| | <i>P. expansum</i> |
| | <i>P. expansum</i> |
| Patulin | <i>P. verrucosum</i> |
| | var. <i>cyclopium</i> |
| | <i>P. camamberti</i> |
| Cyclopiazon asit | <i>P. echinatum</i> |
| | <i>P. verrucosum</i> |
| | var. <i>cyclopium</i> |
| S - Toksin Penitrem A | <i>P. verrucosum</i> |
| | var. <i>cyclopium</i> |

Cyclopiazon asit, S - Toksin, Penicillin asit, Patulin, Penitrem A, Ochratoxin A ve Rugulosin et ürünlerinde, Penicillium'lar tarafından en sık üretilen mikotoksinlerdir.

2.1.1. Patulin

Patulin, *P. expansum*, *P. griseofulvum*, *P. claviforme*, *P. roqueforti* ve *P. concentricum*'un metabolizma ürünüdür. Patulin, doymamış bir lakton olup, özellikle et ve ürünlerinde *P. expansum* tarafından üretilen, kanserojen etkisi olan kuvvetli toksik bir maddedir (Alperden, I, 1973).

P. expansum, teknik nitelikleri ve toksin oluşturmaması gerekçesi ile starter kültür olarak küfle olgunlaştırılan sucuklarda kullanılması önerilmekteydi. Ancak, daha sonra yapılan çeşitli araştırmalarla, Patulin oluşturduğu saptanmıştır. Oluşan Patulin'e olgunlaşma periyodu başlangıcından itibaren 70 gün sonra hiç rastlanmadığı da yine yapılan denemeler sonucunda ortaya çıkmıştır (Alperden, I, , 1973).

Yapılan diğer bir araştırmada ise, Patulin'in sucuk hamuruna ilavesinden hemen sonra yapılan ekstraksiyonda toksinin % 100'ü tekrar elde edilmiş, 24 saat sonra ise toksin bulunmamıştır (Reiβ, 1981).

Ürünün yüksek oranda Glutathion içermesi durumunda Patulin, bu tripeptid ile reaksiyona girmektedir. Genelde, Sülfidril grubu içeren amino asitler, Patulin ve Penicillin asit ile çok çabuk reaksiyona girerler ve reaksiyon sonucu oluşan ürün, bazı bakterilere karşı antibiyotik etki yapmaktadır. Glutathion veya Sistein'in yeterli miktarda üründe bulunması durumunda, sözü geçen mikotoksinler detoksifiye olmaktadır (Ciegler, A., , 1972). Bu nedenle Patulin'in et ürünlerinde, özellikle fermente sucuklarda pek sorun yaratmadığı söylenmektedir (Reiβ, 1981).

2.1.2. Penicillin Asit

Penicillin asiti oluşturan belli başlı küfler; *P. cyclopium*, *P. martensii*, *P. palitans*, *P. puberulum*, *P. thomii*, *P. roqueforti*, *P. verrucosum* var. *verrucosum*, *P. simplicissimum*, *P. paraherquei* dir.

Ciegler (1972), tarafından yapılan araştırmada 5 farklı Penicillium sucuklara aşılınmış ve küfler çok iyi gelişmesine karşın, olgunlaşma başlangıcından itibaren 10 hafta sonra Penicillin asite rastlanmamıştır (Reiβ, 1981).

Patulin'de olduğu gibi çeşitli amino asitler (Sistein, Glutation, Lysin, Arginin ve Histidin), Penicillin asiti çok hızlı reagire etmektedirler.

2.1.3. Citrinin

Citrinin, *P. citreoviride*, *P. citrinum*, *P. felutantum*, *P. implicatum*, *P. jensenii*, *P. lividum*, *P. viridicatum* ve *P. expansum* tarafından üretilmektedir.

Cieglar (1972), 5 farklı *Penicillium* türünü sucuğa aşılamış ve 10 hafta süre içerisinde Citrinin oluşmadığını tesbit etmiştir. Toksinin oluşmama nedeni olarak, sıcaklık faktörü öne sürülmekte ve Citrinin'e düşük olgunlaşma sıcaklıklarında rastlanmamaktadır (Reiβ, 1981).

2.1.4. Citreoviridin

P. citreoviridine, *P. ochrosalmoneum* ve *P. toxicarum* tarafından üretilmektedir.

Citreoviridin oluşturan saf kültür, sucuk hamuruna aşılandıktan bir gün sonra yapılan analizde Citrinin % 30, 7 gün sonra ise % 20 olarak bulunmuştur (sıcaklık: 25°C), (Reiβ, 1981).

2.1.5. Rugulosin

P. rugulosum, *P. brunneum*, *P. variabile* tarafından üretilirler. Rugulosin, sucuk hamurunda inaktive olmayan, ışığa karşı duyarlı olan bir mikotoksindir. Bu nedenle gıdaların rengini değiştirir (Reiβ, 1981).

2.1.6. Cyclopiazon Asit

P. cyclopium, *P. camamberti*, *P. grieseofalvum*, *P. echinalutum* ve *P. verrucosum* var. *album* tarafından üretilmektedir. Bu küflerin herhangi biri özellikle 20-25°C de olgunlaştırılmış sucuklara aşılandığı takdirde Cyclopiazon aside rastlanmaktadır (Reiβ, 1981).

2.1.7. Penitrem A

P. cyclopium, *P. crustosum*, *P. martensii*, *P. putitans*, *P. puberulum* ve *P. granulatum* tarafından oluşturulur. Rugulosin gibi ışığa duyarlıdır. Bu toksinin et ürünleri için önemli olup olmadığı henüz bilinmemektedir.

2.1.8. Ochratoksin A

P. viridicatum tarafından üretilmektedir. Cieglar ve ark. (1972), 16 farklı izolati 14°C

nin üzerinde olgunlaştırılan sucuklara aşılanmışlar ve 10 hafta sonra, küf üremesi olmasına karşın, Ochratoksin A ya rastlanmamışlardır.

2.2. Aspergillus Toksinleri

Aspergillus grubu küfler, *Penicillium* grubundan optimum gelişme sıcaklıkları ve substratların su aktiviteleri toleranslarına bağlı olarak ayrılır (Reiβ, 1981).

2.2.1. Aflatoksin

A. flavus ve *A. parasiticus* tarafından üretilir. Yüksek toksisite etkisi nedeni ile çoğu kez Aflatoksin B₁, B₂, G₁, G₂ olarak gruplandırılmıştır.

A. flavus, daha çok baharatlarda bulunur ve et ürünlerine baharatlar yolu ile taşınır. Tütsüleme işlemi, nitrat, nitrit ve biberin sucuğa katkı maddesi olarak katılması ile Aflatoksin oluşumu engellenmektedir. Sucuklarda en sık rastlanan Aflatoksin B₁ ve G₁ dir (Reiβ, 1981).

2.2.2. Sterigmatocystin

A. versicolor ve *A. nidulans* tarafından düşük su aktiviteleri değerlerinde üretilir. Yüksek derecelerde (24-25°C) ve uzun sürede olgunlaştırılan sucuklarda toksin çabuk oluşmaktadır (Reiβ, 1981).

2.2.3. Ochratoksin A

Ochratoksin A, sadece *P. verrucosum* var. *verrucosum* tarafından değil, *A. ochraceus* grubu tarafından da üretilmektedir (Reiβ, 1981).

2.2.4. Cyclopiazon Asit

Toksin, *A. flavus* ve *A. versicolor* tarafından üretilmektedir. Düşük su aktiviteleri değerlerinde, yarı kurutulmuş fermente sucuklarda ve uzun sürede olgunlaştırılan jambonlarda çok iyi gelişirler (Reiβ, 1981).

3. Et Ürünlerinde Küf Mantarlarının Kontrolü

3.1. İstenmeyen Küf Mantarlarının Üremesinin Engellenmesi

İstenmeyen küflerin gelişimi, ürüne tütsüleme işlemi uygulanarak, koruyucu maddeler ilave edilerek (Potasyum sorbat, Sodyum propionat, Pimaricin) veya redoks potansiyeli kontrol edilerek önlenmektedir (Reiβ, 1981).

3.2. Kültür Küflerinin Kullanılması

Karakteristik görünüm, aroma gelişimi, olgunlaşma sırasında ürün yüzeyinde homojen kurumayı sağlamak ve ransiditeyi önlemek için çeşitli ülkelerde *P.nalgiovense* starter kültür

olarak fermente sucuklarda kullanılmaktadır. Starter kültürler, ayrıca istenmeyen küflerin üremesini durdurmakta ve böylece mikotoksin oluşumunu engellemektedirler (Hofmann, 1985).

KAYNAKLAR

1. Alperden, I., Mintzlaff, J., Tauchmann, F., Leistner, L., *Fleischwirtsch.* 4, 566-568 (1973).
2. Ciegler, A., Mintzlaff, J., Machnik, W., Leistner, L., *Fleischwirtsch.* 10, 1311-1317 (1972).
3. Hofmann, G., *Mykotoxinbildende Schimmelpilze bei Rohwurst und Rohschinken, Mikrobiologie und Qualität von Rohwurst und Rohschinker*, 190-192 (1985).
4. Reiß, I., *Mykotoxine in Lebensmitteln*, 298-335 (1981).

SAN
MATBAACILIK
VE KAGITCILIK
KOLLEKTİF ŞİRKETİ

TEMİZ
TİTİZ
NEFİS
SERİSİ

SAN
MATBAASINDA

RÜZGARLI SOKAK 45/1-3
TELEFON: 119819 - 104003