

Mikotoksinler ve Şarap

Mustafa Bayram^{1*}, Ertan Anlı¹

¹Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara
*mstfbayram@hotmail.com

Özet

Mikotoksinler, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* ve *Alternaria spp.* başta olmak üzere bazı patojenik ve bozulma etmeni olan küfler tarafından üretilen, insan ve hayvanlar için toksik olan ikincil metabolitlerdir. Mikotoksin sentezleme yeteneğinde olan fungus sayısı 350 civarındadır. Mikotoksinler içinde yüksek organizmalara en etkili olanlar; aflatoksinler, *Fusarium* türlerinin oluşturduğu trikotesenler, fumonisinler ve okratoksin A' dir. Yüksek sıcaklıklara dirençli olan mikotoksinlerin çoğunun kimyasal yapıları aromatik yapıda olduğu, daha az bir kısmının da alifatik bileşiklerden oluştuğu görülür. Mikotoksinler çeşitli bitkisel ve hayvansal orijinli gıdalarda yaygın olarak bulunmakta ve bitkisel ürünlerde mikotoksinlerle kontaminasyon hasat öncesi veya hasat sonrası olabilmektedir. Meyveler, hasat öncesi, hasat sırasında veya depolama aşamasında özellikle mikotoksinler ile kontamine olabilmekte ve meyve suyu veya şarapların üretimi sırasında son ürüne geçebilmektedir. Gıda ve yemlerde mikotoksin analizleri için uygulanan farklı yöntemler analiz edilecek parametre, ürünün tipi, sonuç alma süresi gibi faktörlere bağlıdır. Bu derlemede, meyve suyu ve şaraplarda risk oluşturan mikotoksinler ve bunların analiz yöntemleri üzerinde durulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Mikotoksin, Şarap

Giriş

Tarımsal ürünler hasattan başlayarak işleme ve depolama aşamalarında ortam koşullarına, tarım ürününün bileşimine ve su içeriğine bağlı olarak değişik küflerle kontamine olurlar. Küflerle kontaminasyon iki açıdan önemlidir: Bunların ilki yakın zamana kadar tarımsal ürünlerdeki küflerin varlığı yalnızca bozulmalar, ürünün besin değerindeki kayıplar, danelerin çimlenme kabiliyetindeki düşüşler; diğeri ise bu faktörlere bağlı olarak ekonomik açıdan oluşan kayıplardır. Diğer yandan, gıda ve yemlerde gelişen fungusların gelişme sürecini tamamladıktan sonra miselleri içerisinde oluşturdukları ve birçok durumda üzerinde buldukları ürüne (substrata) salgıladıkları toksik metabolitler, insan ve hayvan sağlığını tehdit ettiğinden, küflenme ekonomik boyutun ötesinde önem taşımaktadır. Mikotoksinler, bazı patojenik ve bozulma etmeni olan küfler tarafından üretilen, insan ve hayvanlar için toksik olan ikincil metabolitlerdir. Toksin oluşumunu etkileyen en önemli faktör ortamdaki bağıl nem düzeyi ve sıcaklıktır. Ortamın nemi gıdanın nem içeriğini değiştirdiğinden sıcaklıkla birlikte fungus sporlarının gelişmesine ve çimlenmesine neden olur ve misellerin oluşumuyla toksin ortaya

ç çıkar. Ayrıca, gıdanın çeşidi, kimyasal bileşimi, ürünün yetiştirildiği iklim, ürünün olgunluk düzeyi, hasat, kültürel işlemler, depolama sırasındaki kontaminasyon küflerin spektrumuna etki eden diğer faktörlerdir [1]. Bu faktörlerin dışında, florada bulunan küflerin mikotoksin üreticisi olup olmadıkları da önem taşır. Kontamine küfler mikotoksin üreticisi olsalar bile, toksinin sentezlenmesine ürünün nem içeriği, sıcaklık, işleme ve depolamada havanın bağıl nemi etkindir. Ayrıca, atmosferik oksijen, diğer modifiye atmosfer gazları, ışık, süre, pH gibi faktörlerin de etkisi vardır [1-3]. Mikotoksinler insan ve hayvanlarda bilinen ve bilinmeyen büyük sağlık problemlerine neden olmuşlardır. Alınan mikotoksin dozuna bağlı olarak canlılarda iki farklı etki görülür. Yüksek dozda alındıklarında akut toksik etki meydana gelir ve gıdanın tüketilmesinin ardından kısa sürede ölüm görülebilir. Bir kısmı ise deri nekrozları, lökopeni ve immunosupresif etkiler ile belirginleşir ve ağır hastalıklara neden olurlar. Daha az dozlarının alınmasında ise kronik hastalıklar ortaya çıkar. Karaciğer, böbrek gibi organlarda hastalıklar, dejenerasyonlar, bağışıklık sisteminde bozukluklar, üremede azalma, kilo kaybı bunlara örnek olarak verilebilir [4]. Mikotoksin üreten en önemli türler; *Deuteromycota* içinde *Hypomyces* sınıfında yer alan *Aspergillus*, *Penicillium*, *Alternaria* ve *Fusarium* cinslerine giren üyelerdir. Bugüne kadar 400 farklı mikotoksin tanımlanmıştır. Bilinen bu kadar fazla mikotoksin olmasına rağmen, bunlardan beş veya altı tanesi çok önemlidir. Önem derecesine göre sıralama ülke ve bölgelere göre farklılık göstermekle birlikte aflatoksinler, okratoksin A (OTA), fumonisinler, trikotesenler ve zearalenonun birinci derecede önemli mikotoksinler olduğu konusunda araştırmacılar görüş birliğine varmışlardır [5,6,7]. Örneğin Amerika Birleşik Devletleri'nde, mısırdaki fumonisin birinci derecede önemli mikotoksinler arasında değerlendirilirken, Avustralya'da mısır beslenmede fazla kullanılmadığından fumonisin varlığı önemli bir tehlike olarak görülmemektedir. Avrupa'da genel olarak sıcaklığının uygun olmaması nedeniyle yüksek düzeylerde aflatoksinler oluşmaması ve ithal ürünlerin sıkı denetlenmesi nedeniyle de tüketicilerin sağlığı için fazla tehdit oluşturmazken; ABD dahil olmak üzere Amerika, Afrika ve Asya kıtalarındaki pek çok ülke ve Türkiye için önemini korumaktadır. Özellikle Balkanlarda Balkan Endemik Nefropati (BEN) olarak adlandırılan böbrek hastalığının OTA ve sitrinin içeren tahıl tüketimine bağlı olduğu kanıtlanmıştır [8, 9,10]. 1990'lı yıllara kadar Türkiye'de yapılan mikotoksin çalışmalarının çoğu aflotoksin üzerine yoğunlaşmıştır. OTA problemini açıkça ortaya koyacak çalışmalar ancak bu yıllardan sonra yapılmaya başlanmıştır. Çeşitli bitkisel ve hayvansal gıdalarda oldukça yaygın olan okratoksinlerin gıda ve yemlerde izin verilen maksimum miktarlarını içeren limitler son yıllarda çeşitli ülkelerin yönetmeliklerinde yer almaya başlamış olup dünyada 77 ülkede mikotoksinlerle ilgili çeşitli yönetmelikler mevcut olup, sekizinde bir veya birden fazla üründe OTA ile ilgili standart, üç ülkede ise tavsiye niteliğinde kararlar vardır [11].

Şaraplarda Bulunan Mikotoksinler: Mikotoksinler çeşitli bitkisel ve hayvansal orijinli gıdalarda yaygın olarak bulunmakta ve bitkisel ürünlerde mikotoksinlerle kontaminasyon hasat öncesi veya hasat sonrası olabilmektedir. Meyveler olgunlaşma aşamasında, dokularda pH'nın yükselmeye başlaması, koruyucu tabakanın yumuşaması ve meyvenin savunma mekanizmasının zayıflamasıyla birlikte fungal saldırıya karşı hassas hale gelmektedir [12]. Meyveler, hasat öncesi, hasat sırasında veya depolama aşamasında özellikle mikotoksinler ile kontamine olabilmekte ve meyve suyu veya şarapların üretimi sırasında son ürüne geçebilmektedir. Üzüm sularında ve şarapta ise sorun yaratan en önemli mikotoksin okratoksin A'dır. *Aspergillus* ve *Penicillium* cinsi küfler tarafından üretilen mikotoksinler içerisinde okratoksin A, nefrotoksik ve kanserojenik aktiviteye sahip olması sebebiyle oldukça önemlidir. [13-15]. OTA metaboliti ilk olarak *Aspergillus ochraceus* küfünden izole edilmesiyle birlikte bu konuda yapılan çeşitli araştırmalar sonucunda *Aspergillus carbonarius*, *Penicillium verrucosum*, küflerinin de bu mikotoksini sentezleme yeteneğinde olduğu belirlenmiştir [13-19]. Ayrıca *Aspergillus auricomus*, *A. melleus*, *A. muricatus*, *A. ostianus*, *A. petrakii*, *A. sclerotiorum* cinsleri de *A. sulphureus* okratoksin A'yı sentezlemektedirler[20]. OTA'nın şaraplarda bulunduğu ilk defa Zimmerli ve Dick [1996] tarafından yapılan araştırmalar sonucunda ortaya konmuştur. Şaraplarda OTA kontaminasyonu, bağ alanından başlayan bir sorun olmakla beraber üretimde küf ile bulaşmış üzümlerin kullanılması ve küf ile kontamine olmuş ekipmanların şarapla temas etmesi veya iyi üretim tekniklerine uyulmaması sonucu söz konusu olabilmektedir [21,22]. Şarap üretiminde OTA'nın alkol fermantasyonundan önce meydana geldiği ve daha sonraki aşamalarda azalmadığı bilinmektedir. Proseslerden maserasyon sırasında okratoksin A miktarında belli bir artış olduğu, alkol fermentasyonu ile birlikte okratoksin A sentezinin durduğu fakat miktarının azalmadığı bilinmektedir. Fermentasyon sırasında sentezin durması meydana gelen alkolden dolayıdır [23, 24, 25]. Şaraplarda OTA varlığı ve miktarı sıcaklık, yağmur ve nispi nem gibi iklim faktörlerine, şarabın üretildiği bölgeye, şarabın rengine, şarap yapım tekniği ve depolama koşullarına göre değişiklik gösterebilmektedir. Avrupa'nın güneyinde ve Kuzey Afrika'da üretilen üzüm suyu ve şaraplarda sıklıkla ve nispeten yüksek konsantrasyonlarda okratoksin A'nın tespit edildiği bildirilmiştir [1,2, 26-28].

Sonuç

Şaraplarda mikotoksinlerin kontrol altına alınmasında, bağ alanlarında hasat sırasında ve sonrasında kontaminasyonların önlenmesi amacıyla İyi Tarım Uygulamaları (GAP), İyi Hijyen Uygulamaları (GHP) ve Tehlike Analizi Kritik Kontrol noktaları (HACCP) gibi sistemlerin uygulanması oldukça önemlidir. Ayrıca gıdalarda mikotoksin analizlerinin rutin olarak ve uygun yöntemlerle kontrolleri yapılmadığı takdirde, mikotoksinler insan ve hayvan sağlığını açısından

Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum

bir risk oluşturmaya ve ihraç ürünlerinde karşılaşılan sorunlar nedeniyle büyük ekonomik kayıplara neden olmaya devam edecektir.

Çizelge 1. Meyve Suyu ve Şaraplarda Bulunan Mikotoksinler [12]

Mikotoksin	Kontamine Olduğu Ürün	Üreten Küf
Byssochlamic acid	Meyve Suyu	<i>Byssochlamys fulva</i> <i>Byssochlamys nivea</i>
Citrinin	Meyve Suyu	<i>Penicillium citrinum</i> <i>Penicillium expansum</i>
Patulin	Meyve Suyu	<i>Byssochlamys fulva</i> <i>Byssochlamys nivea</i> <i>Penicillium expansum</i>
Ochratoxin A	Üzüm suyu ve Şarap	<i>Aspergillus carbonarius</i>

Kaynaklar

1. Blesa J, Soriano, J.M, Molto' JC, Manes, J. 2006. Factors Affecting the Presence of Ochratoxin A in Wines. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46: 473-478.
2. Varga J, Kozakiewicz Z. 2006. Ochratoxin A in grapes and grape derived products. *Trends in Food Science & Technology*, 72-81.
3. Serra R, Abrunhosa L, Kozakiewicz Z, Venancio A. 2003. Black *Aspergillus* as ochratoxin A producers in Portuguese wine grapes. *International Journal of Food Microbiology*, 88: 63-68.
4. Ankara Üniversitesi, Gıda Mikrobiyolojisi ve Uygulamaları. www.mikrobivoloji.org.tr.
5. Oruç, H.H. 2005. Mikotoksinler ve Tanı Yöntemleri, Uludağ Üniv. J. Fac. Vet. Med., 24, 1-2-3-4: 105-110.
6. Anklam E, Stroka J. 2002. The European perspective of mycotoxins and food safety. In Int. Workshop on Mycotoxin. July, 22-26, 2002. FDA and JIFSAN, University of Maryland, USA.
7. Park D. 2002. Mycotoxin control-regulations. In Int. Workshop on Mycotoxin. July, 22-26, 2002. FDA and JIFSAN, University of Maryland, USA.
8. Pfohl-Leszkowicz A, Petkovabocharova T, Chernozemsky In, Castegnaro M. 2002. Balkan endemic nephropaty and associated urinary tract tumors: a review on aetiological causes and potential role of mycotoxins, *Food Addit. Contam.*, 19: 282-302.
9. Pitt JL. 2002. Biology and ecology of toxigenic *Penicillium* species, in: *Mycotoxins and Food Safety*. pp 29-41. J.W.Devries, M.W.Trucksess, and L.S.Jacson., eds. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York. 2002. 19, 24
10. Vrabcheva T, Usleber E, Dietrich R, Martlauber E. 2000. Co-occurrence of ochratoxin A and citrinin in cereals from Bulgarian villages with a history of Balkan endemic nephropathy. *J. Agric. Food Chem.*, 48: 2483-2488.
11. Karagözli N, Karapınar M. 2000. Bazı Tahıl ve Ürünlerinde Okratoksin-A ve Fungal Kontaminasyon, *Türk J Biol.*, 24: 561-572.
12. Aziz NH, Moussa LAA. 2002. Influence of gamma-radiation on mycotoxin producing moulds and mycotoxins in fruits. *Food Control*, 13: 281-288.
13. Heenan CN, Shaw KJ, Pitt JI. 1998. Ochratoxin A production by *Aspergillus carbonarius* and *A. niger* isolates and detection using coconut cream agar. *Journal of Food Mycology*, 1: 67-72.
14. Cabañes FJ, Accensi F, Bragulat MR, Abarca ML, Castilla G, Minguez S, Pons, A. 2002. What is the source of ochratoxin A in wine? *International Journal of Food Microbiology*, 79: 213-215.
15. Abarca ML, Accensi F, Bragulat MR, Castilla G, Cabañes, FJ. 2003. *Aspergillus carbonarius* as the main source of ochratoxin A contamination in dried vine fruits from the Spanish market. *Journal of Food Protection*, 66: 504-506.
16. Battilani P, Pietri A, Bertuzzi T, Languasco L, Giorni P, Kozakiewicz Z. 2003. Occurrence of ochratoxin A-producing fungi in grapes grown in Italy. *Journal of Food Protection*, 66: 633-636.
17. Magnoli C, Astoreca A, Ponsone, L, Combina, M, Palacio, G, Rosa, CAR, Dalcerro A. 2004. Survey of mycoflora and ochratoxin A in dried vine fruits from Argentina markets. *Letters Applied Microbiology*, 39: 326-331.
18. Tjamos SE, Antoniou, PP, Kazantzidou A, Antonopoulos DF, Papageorgiou I, Tjamos EC. 2004. *Aspergillus niger* and *Aspergillus carbonarius* in Corinth raisin and wine-producing vineyards in Greece: population composition, ochratoxin A production and chemical control. *Journal of Phytopathology*, 152: 250-255.
19. Bau M, Bragulat MR, Abarca ML, Minguez S, Cabañes FJ. 2005. Ochratoxigenic species from Spanish wine grapes. *International Journal of Food Microbiology*, 98: 125-130.
20. Sage L, Krivobok S, Delbos E, Seigle-Murandi, F, Creppy EE. 2002. Fungal flora and ochratoxin A production in grapes and musts from France. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 1306-1311.
21. Zimmerli B, Dick R. 1996. Ochratoxin A in table wines and grape-juice: occurrence and risk assessment. *Food Additives and Contaminants*, 13: 655-668.
22. Battilani P, Pietri A, Logrieco A. 2004. Risk assessment and management in practice: ochratoxin in grapes and wine. *Mycotoxins in food: detection and control*. Woodhead, 244-261.
23. Battilani P, Magan N, Logrieco A. 2006. European research on ochratoxin A in grapes and wine. *International Journal of Food Microbiology*, 111: 2-4.
24. Delage N, d'Harlingue A, Colonna Ceccaldi B, Bompeix G. 2003. Occurrence of mycotoxins in fruit juices and wine. *Food Control*, 4: 225-227.
25. Bejaoui H, Mathieu F, Taillandier P, Lebrihi, A. 2004. Ochratoxin A removal in synthetic and natural grape juices by selected oenological *Saccharomyces* strains. *Journal of Applied Microbiology*, 97: 1038-1044.
26. Clarke K, Kazi B, Emmett B, Nancarrow N, Leong SL, Mebalds M. 2004. Incidence of black *Aspergillus* spp. in vineyards. In B. Emmett [Ed.], *Fungal contaminants and their impact on wine quality. Final report to Grape and Wine Research & Development Corporation* [pp. 132-142]. Urrbrae: *Cooperative Research Centre for Viticulture*. 2004.
27. Grazioli B, Fumi MD, Silva A. 2006. The role of processing on ochratoxin A content in Italian must and wine: A study on naturally contaminated grapes. *International Journal of Food Microbiology*, 111: 93-96.
28. Leong SL, Hocking AD, Pitt JI, Kazi BA, Emmett RW, Scott ES. 2006. Australian research on ochratoxigenic fungi and ochratoxin A. *International Journal of Food Microbiology*, 111: 10-17.