

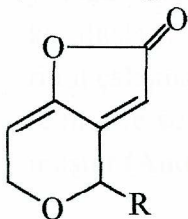
PATULİN VE MEYVE SUYUNDA PATULİNİN ÖNEMİ

Prof. Dr. Jale ACAR • Araş. Gör. Vural Gökmen

Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Patulin, bazı *Penicillium*, *Aspergillus* ve *Byssoschlamys* türleri tarafından oluşturulan bir metabolittir (Frank, 1970; Frank, 1974). *Penicillium claviforme*, *P. expansum*, *P. urticae*, *P. melinii*, *Aspergillus clavatus*, *A. giganteus*, *A. terreus*, *Byssoschlamys fulva* (imperfekt form: *Paecylomyces varioti*), *B. nivea* tarafından patulin oluşturulabilmektedir (Frank et al., 1977; Frank, 1980). Fleming'in penisilini bulması ve bu antibiyotikğin birçok hastalığın tedavisinde yaygın olarak kullanılması, küf metabolitleri konusunda yoğun araştırmaların yapılmasına yol açmıştır. 1943 yılında *P. patulum* ve *P. expansum* kültür filtratlarından izole edilen maddenin antibiyotik özellikte olduğu saptanmıştır. *P. patulum* tarafından oluşturulan maddeye "patulum" veya "patulin" adı verilmiştir. Yine o yıllarda birçok küf mantarı türlerinin oluşturduğu metabolitlerin hepsi olarak aydınlatılmadığından bunlara değişik isimler verilmiştir. Örneğin, *P. claviforme*'nin oluşturduğu metabolite klaviformin ve *P. patulum*'un oluşturduğu metabolite ise patulum veya patulin adı verilirken, *P. expansum*'un yaptığı metabolite is ekspansin, mikosin C, penisidin, leucopin ve penantin isimleri verilmiştir (Frank, 1980; Aping, 1982).

Patulinin kimyasal yapısı, 1950 yılında Woodward ve Sing tarafından aydınlatılmış olup 4-hidroksi-4H-furo (3,2 C)-pyran-2 (6H) on'dur. Strüktür formülü ise aşağıdaki gibidir (Leuenberger et al., 1978; Altmayer, 1982);



R = OH : patulin

R = H : desoksipatulin

Patulin doymamış bir lakton olup, kapalı formülü $C_7H_6O_4$ ve molekül ağırlığı 154,12'dir (Koch et al., 1979; Aping, 1982).

Laktonlar, hidroksikarbonik asidin esterleridir ve doğada genellikle doymamış halde bulunurlar. Ancak patulin γ -lakton olup, stabil 5-halkası oluşturmuştur ve bu bakımdan dayanıklı bir yapıya sahiptir (Aping, 1982).

Küfler tarafından patulinin sentezinde, öncelikle küfün suşu, ortamın sıcaklığı, su aktivitesi, pH, süre ve ortamdaki besin maddeleri ve ozmotik basınç önemli rol oynamaktadır. Frank (1974) optimum patulin sentezinin ancak 25°C 'de gerçekleştiğini bildirmekle beraber daha sonraki çalışmalarda soğukta depolanan ($+1^\circ\text{C}$ ve $+4^\circ\text{C}$ arasında patulin sentezleyebildiği halde, *P. patulum* $4-31^\circ\text{C}$ ve *A. clavatus* ise $12-25^\circ\text{C}$ arasında patulin sentezleyebilmektedir (Frank, 1980).

Gıdaların su aktivitesi iyi bir küf gelişimini ve patulin sentezini etkilemektedir. Meyve, sebze ve meyve suları gibi ürünlerde su aktivitesi değerleri iyi bir küf gelişimi ve patulin sentezine uygundur. Kolaylıkla küflenen ev yapımı marmelatlarda da bazı hallerde patulin sentezlenmektedir. Linroth et al. (1978) evde yapılan ve % 20 ve % 44 sakkaroz içeren bazı meyve marmelatlarını *P. expansum* ile aşıladıktan sonra $22-4^\circ\text{C}$ 'de 6 ay süreyle depolamıştır. Bu süre sonunda küf gelişimi görüldüğü halde, patulin sentezi çok düşük düzeyde kalmıştır.

Araştırmacılar, su aktivitesinin 0.77'den düşük olması halinde potansiyel patulin sentezinin söz konusu olamayacağını bildirmişlerdir.

Önemli düzeyde toksin oluşumu için meyve ve sebze ürünlerinde uygun sıcaklık koşullarında 14-15 günlük bir sürenin yeterli olacağı belirtilmektedir (Aping, 1982).

Gıdalarda patulin sentezi için optimum pH aralığı 3-6.5'dur. Ortam pH değeri patulin stabilitesini önemli düzeyde etkilemektedir. Brackett and Marth (1979)'a göre pH değeri 6 ile 8 arasında değişen tampon çözeltilerde patulin kaybı farklı olmaktadır. Patulinin yarı ömrü pH 8.0'de 64 saat, pH 6.0'da ise 1310 saat olarak belirlenmiştir.

Birçok gıda maddesinde ve özellikle meyve ve sebzelerde, yukarıda belirtilen küfler tarafından patulin oluşturulmaktadır. Bu konudaki çalışmalara göre elma, armut, şeftali, kayısı, domates gibi bitkisel ürünlerde sentezlenebildiği, buna karşılık lahana, turp, kereviz, soğan gibi sebzelerde patulin sentezlenemediği halde, portakal ve portakal suyunda patulin oluşumu ancak bazı suşlar tarafından gerçekleştirilmektedir (Frank et al., 1976; Frank et al., 1977).

Lakton yapısında olması nedeniyle, patulinin kanserojen etkisi de araştırılmıştır. Patulinin etki spektrumunun geniş olduğu ve hayvan denemelerinde kanserojen, mutajen ve teratojen etkili bir metabolit olduğu saptanmıştır. Karaciğer, dalak, böbrek, gastro-intestinal sistem ve dolaşım sistemi hastalıklarına yol açabilmektedir. Bazı araştırmacılara göre LD₅₀ çeşitli hayvanlarda intraperitoneal, injeksiyon, subkutan, intravenöz ve oral verilise göre 5-37.5 mg/kg vücut ağırlığı arasında değişmektedir (Aping, 1982). Birçok ülke gıdalarda bulunmasına izin verilebilecek en yüksek patulin miktarına sınırlamalar getirmiştir. Ayrıca WHO (Dünya Sağlık Teşkilatı) da bu değer 50 µg/1-kg olmasını önermektedir (Woidich et al., 1978; Woller and Majerus, 1982).

Birçok meyve, özellikle elma patulin oluşumuna uygun bir üründür. Diğer taraftan küf üretmesi sonucu meyve ve sebzelerde oluşan patulinin ürünlerdeki difüzyonu değişiktir. Örne-

ğin elmalarda patulin yalnızca küf üretmesi görülen bölge ve bunun çevresinde toplanmakta, bu kısım herhangi bir şekilde uzaklaştırıldığına, elmanın diğer kısımlarında patulin bulunmadığından kullanılabilir (Frank et al., 1976; Özçelik, 1980). Bu durum özellikle meyve suyu endüstrisinde büyük önem taşımaktadır. Küflü kısımların elmadan ayrılması ile patulinin % 99 düzeyinde uzaklaştırılabileceği ve bu bölgelerin kesilerek uzaklaştırılmasının zor olduğu durumlarda basınçlı su ile yıkamanın yararlı olduğu belirtilmektedir (Aping, 1982). Elma dokularında hücreler arası boşluklarda bulunan gazın patulin difüzyonunu engellediği de açıklanmaktadır (Frank et al., 1976).

Patulin sentezleyen küfler tarafından bozulmuş meyvelerin meyve suyuna işlenmesi halinde patulin, suda çözünebildiğinden meyve suyuna geçebilmektedir. Asit ortamda daha stabil olan patulin, meyve suyuna uygulanan ısı işlemlerde tamamen inaktif hale getirilememektedir. Ayrıca meyve suyu konsantrelerinin ve meyve pulplarının tanklarda depolanmaları sırasında gerekli önlemler alınmadığı takdirde, ürünün üst kısmında küfler gelişebilmektedir. Daha sonra küflü kısım uzaklaştırılsa bile, suda çözünen patulin üründe kalabilmektedir (Rehm, 1970).

Ticari meyve sularındaki patulin miktarları üzerinde birçok ülkede çalışmalar yapılmıştır. Özellikle elma sularında patulin sıklıkla saptanmaktadır.

Türkiye'de bu konuda yapılan araştırma sonuçlarına göre;

Acar ve Ersan (1988) ticari vişne, elma suları ile şeftali ve kayısı nektarlarında yaptıkları çalışmada, kullanılan ince tabaka kromatografisi yöntemi ile patulin saptamadıkları halde, Acar ve Gökmen (1995) çok katlı karton ambalajlarda tüketime sunulan elma suyu örneklerinde likit kromatografik yöntem uygulayarak yaptıkları analizlerde tüm örneklerde patulin saptadıklarını ve bu örneklerin % 10'unda patulin düzeyinin 50 µg/

1'den fazla olduğunu bildirmektedir.

1996 yılında üç farklı firma tarafından Türkiye'de üretilen elma suyu konsantrelerinin tamamında patulin saptanmıştır. Analiz edilen toplam 215 adet elma suyu konsantresi örneğinin 117 adedinde $< 50 \mu\text{g}/1$, 98 adedinde ise $> 50 \mu\text{g}/1$ düzeyinde patulin saptanmıştır (11.2 °Bx'e göre). Bu dönemde üç farklı firmaya ait elma suyu konsantresi örneklerinin içerdikleri en yüksek patulin miktarları 130, 341 ve $376 \mu\text{g}/1$ olarak belirlenmiştir (Gökmen and Acar, 1998).

Patulin konusunda yurt dışında yapılan çalışmalar da şöyle özetlenebilir:

Thurm et al. (1979) inceledikleri ve duyu-sal özellikleri bakımından tamamen kusursuz olan elma suyu örneklerinin % 40'ında 20-200 $\mu\text{g}/1$ arasında patulin saptamışlardır. Aping (1982) incelediği Federal Almanya'da üretilen elma sularının % 21'inde iz miktarda patulin saptamıştır. Patulin saptanan örneklerden bazıları düşük fiyatlı ürünler olduğu gibi, üstün kaliteli olarak yüksek fiyatla satılan elma sularında da patulin bulunmuştur. Meyer (1982) 1975-80 yılları arasında Demokratik Almanya'da satışa sunulan 609 adet elma suyu örneğinde $< 20 \mu\text{g}/1$ ile $\geq 400 \mu\text{g}/1$ düzeyinde patulin saptandığını bildirmektedir. Ehlers (1986) Federal Almanya'da piyasadan sağladığı 91 meyve suyu, nektarı ve meyve suyu içeceğinin tamamında patulin saptamıştır. Örneklerin sadece 20 tanesinde patulin miktarının $50 \mu\text{g}/1$ 'den fazla olduğu bildirilmiştir.

1980 yılında İngiltere'de gerçekleştirilen bir çalışmada 20 adet elma suyu örneğinin % 70'inde 1-38 $\mu\text{g}/1$ düzeyinde patulin saptanmıştır. Avustralya'da yürütülen bir başka çalışmada ise analiz edilen 16 adet elma suyu konsantresinin % 50'sinde patulin saptanmıştır. Örneklerdeki maksimum patulin miktarı $646 \mu\text{g}/1$ olarak belirlenmiştir. Yeni Zelanda'da ise analiz edilen elma suyu örneklerinin % 15'inde 106-216 $\mu\text{g}/1$ düzeyinde patulin içerdiği saptanmıştır (Burda, 1992).

Kaynaklar

- Acar, J., Gökmen, V.**, 1995, Zur Bestimmung von Patulin-Eine Schnelle HNPLC Methode, Flüssiges Obst, 62, 368-371.
- Atmayer, B., E., Eichhorn, K.W., Plapp, R.**, 1982, Untersuchungen über den Patulingehalt von Traubenmosten und Wein, Z. Lebens. Unters. Forsch., 175, 172-174.
- Aping, R.**, 1982, Die Patulinbildung durch *Penicillium expansum* in Äpfeln und Apfelsäften in Abhängigkeit von der Sorte, dem Standort und der Düngung im Vergleich zu relevanten Fruchtmerkmalen [Dissertation], Giessen.
- Brackaett, E.E., Marth, E.H.**, 1979, Stability of patulin at pH 6.0-8.0 and 25°C, Z. Lebens. Unters. Forsch., 169, 92-94.
- Burda, K.**, 1986, 1992, Incidence of Patulin in Apple, Pear, and Mixed Fruit Products Marketed in New South Wales, J. Food Protection, 55, 796-798.
- Ehlers, D.**, 1986, HPLC-Bestimmung von Patulin in Obstsaften-Probenaufarbeitung mit einem modifizierten Extraktions- und Reinigungsverfahren, Lebensmittelchem. Gerichtl. Chemie, 40, 1-5.
- Frank, H. K.**, 1974, Toxische Stoffwechselprodukte von Schimmelpilzen, Alimenta, 3, 98-101.
- Frank, H. K.**, 1980, Patulin in Produkten pflanzlicher Herkunft, Confructa, 25, 107-118.
- Frank, H. K., Orth, R., Figge, A.**, 1997, Patulin in Lebensmittel pflanzlicher Herkunft 2. Verschiedene Obstarten, Gemüse und daraus hergestellte Produkte, Z. Lebens. Unters. Forsch., 163, 111-114.
- Gökmen, V., Acar, J.**, 1998, Incidence of patulin in apple juice concentrates produced in Turkey, Journal of Chromatography A (baskıda)
- Koch, E.C., Thurm, V., Paul, P.**, 1979, Zur hygienischen Bedeutung von Patulin in Lebensmittel. 1. Mitt. Zum analytischen Nachweis von Patulin, Die Nahrung, 23/2, 125-130.
- Leuenberger, V., Gaugh, R., Baumgartner, E.**, 1978, Neue Bestimmungsmethode des Mykotoxins Patulin mit Hilfe der Dünnschicht und Hochdruckflüssigchromatographie, Journal of Chromatography, 161, 303-309.
- Lindroth, S., Niskanen, A., Pensala, O.**, 1978, Patulin production during storage of black currant, blueberry and strawberry jams inoculated with *Penicillium expansum* mould, J. Food Sci., 43, 1427-1429.
- Mayer, R. A.**, 1982, Zur Bestimmung von Patulin in Lebensmitteln Vorschlag einer Standardmethode, Nahrung, 26/4, 336-342.
- Rehm, H. J.**, 1970, Pilze in Fruchtsäften und die Gefährlichkeit ihrer Stoffwechselprodukte, Flüssiges Obst, 37, 342-346.
- Thurm, V., Paul, P., Koch, C. E.**, 1979, Zur hygienischen Bedeutung von Patulin in Lebensmittel. 2. Mitt. Zum Vorkommen von Patulin in Obst und Gemüse, Die Nahrung, 23/2, 131-134.
- Woidich, H., Pfanhäuser, W., Blaicher, G.**, 1978, Zur Bestimmung von Patulin in Apfelsäften, Lebensmittelchemie Gerichtl. Chemie, 32, 61-63.
- Woller, R., Majerus, P.**, 1982, Patulin in Obst und Obsterzeugnissen Eigenschaften, Bildung und Vorkommen, Flüssiges Obst, 10, 564-570.