

# GIDALARDA BİYOJEN AMİNLER ve ÖNEMİ

## ÖZET

İnsan ve hayvan hayatını tehlikeye sokabilen toksik biyojen aminler hem vücudumuzda sentezlenmekte hem de gıdalarla alınmaktadır. Meyve ve sebzelerde doğal olarak bulunmalarının yanında proteince zengin ve fermente edilmiş gıdaların bozulması sonucu da ortaya çıkabilmektedir. Gıdalarda biyojen amin varlığı hem gıda bozulması hem de gıda güvenliği açısından büyük önem taşımaktadır.

## ABSTRACT

Toxic biogen amines which cause healthy risks for men and animals formed in body and also can be taken from food. In spite of being in fruit and vegetables they are constituted during spoilage of protein enriched foods and fermented products. Biogen amines are very important for both spoilage and food safety.

## GİRİŞ

Biyojen aminler, bitki, hayvan ve mikroorganizmaların çeşitli metabolik aktiviteleri sonucu üretilen, alifatik, aromatik ve özellikle de heterosiklik yapılar içeren ve gıdalarda da bulunabilen küçük moleküllü toksik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. (Erginkaya ve Var, 1989; Bardocz, 1995; Turantaş ve Özsüz, 1998).

Hayvan, bitki veya mikroorganizmalarda normal metabolik aktivitenin sonucu olarak üretilen ve parçalanmış biyojen aminler amino asitlerin dekarboksilasyon sonucu meydana gelmektedir (Rice ve ark., 1976).

Amino asitlerden karbondioksitin ayrılmasıyla bu amino asidin amini oluşmaktadır. Bu olay organizmaya özgü enzimlerle olabildiği gibi mikrobiyel olarak da gerçekleşebilmektedir. Amino asitlerden karbondioksitin ayrılmasına dekarboksilasyon, ilgili enzime de dekarboksilaz ismi verilir (Sinell, 1978).

Decarboksilasyondan sorumlu dekarboksilazlar hem hayvansal ve bitkisel dokular hem de mikroorganizmalar tarafından oluşturulurlar. Bakteriler çok fazla dekarboksilaz aktivitesine sahiptirler. Fizyolojik barsak florası bakterileri de amino asitleri dekarboksile ederek biyojen aminleri oluşturur.

Genellikle dekarboksilazlar ya özel olarak bir tek amino aside ya da bir dizi farklı amino asitlere etki ederler. Çeşitli bakteri türlerinin amino asitleri dekarboksile etme kabiliyeti çok farklıdır. Bazı türler çok geniş spektruma sahip bir çok amino asidi dekarboksile ederken bazıları ise substrata özel dekarboksilaz aktivitesine sahip olup yalnız bir tek amino aside etki ederler (Graf, 1992).

Decarboksilasyonların hemen hepsinde mikrobiyel proteoliz gözlenmektedir. Bu nedenle proteinli yapılarda biyofiziksel, kimyasal, biyokimyasal ve mikrobiyolojik değişimlerde biyojen aminlerin oluşumu göz önünde bulundurulmalıdır. Bu demektir ki proteince zengin ve fermente edilmiş gıdaların elde edilmesi, işlenmesi, hazırlanması ve depolanması sırasında bu tip aminler oluşabilir (Rice ve ark., 1976).

Biyojen aminlerin oluşumu serbest amino asitlerin varlığı, dekarboksilaz aktivitesi yüksek mikroorganizmaların gelişimi ve dekarboksilazlar için uygun koşulların var olması faktörlerine bağlıdır. Aminler genellikle amino asitlerin dekarboksilasyonu ile oluşmaktadır. Ancak bu yoldan başka aldehit ve ketonların aminleşmesi ve azotlu bileşiklerin yıkılması ile de aminlerin oluşması mümkündür.

### BİYOJEN AMİNLERİN VÜCUTTA BULUNUŞU

Bir çok biyojen amin insan ve hayvanların fizyolojik fonksiyonlarında önemli rol oynar. Bazı aminler insanlarda hormon olarak etki gösterirler. Kan sirkülasyonunun regülasyonunda ve transmitter madde olarak sinir sisteminde ve düz kaslarda önemli rol oynarlar. Bunlara örnek adrenalin, histamin, tiramin, seratonin verilebilir (Aksar, 1982).

En önemli aminler adrenalin, noradrenalin ve dopamin gibi feniletilamin türevleridir. Adrenalin dolaşım sisteminde etkili olmaktadır. Adrenalin periferik damarların daralmasına ve kan basıncının aşırı miktarda artmasına neden olur. Adrenalinin en önemli biyokimyasal etkisi glikojen rezervlerinin mobilizasyonu ile kan glikozunu yükseltmesidir. Dopamin ise adrenalin ve noradrenalinin ana maddesidir. Noradrenalin merkezi sinir sisteminde iletim fonksiyonuna sahiptir (Graf, 1992).

Histamin, retatonin ve tiramin de doku hormonlarıdır. Histaminin en önemli etkisi kapılar damarların genişlemesi ve mide sekresyonunun artması, alerjik reaksiyonların belirlenmesidir. Histamin organizmada lokal kanamaları regüle edici olarak da etki eder. Seratonin de kan basıncında etkilidir ve barsak mukozasında oluşur, peristaltik hareketleri artırır. Tiramin kan basıncını yükseltir ve düz kasları uyarır (Graf, 1992).

Histaminin diğer etkileri de damar düz kaslarını gevşetmesi, damar dışı yapıların düz kaslarını büzmesi ve dış salgı bezlerini (Tükürük, gözyaşı, bronş mukozası, barsak mukosazı bezleri ve pankreasın dış salgısı) uyarmasıdır. Damarlar histamin etkisine en duyarlı yapılardır. Vazodilatasyon (damar genişlemesi) sonucu kan basıncını düşürür. Bu durumu tolere etmek isteyen kalp atışı ise yaşamı tehdit edecek boyutlara ulaşır. Yüz, boyun ve göğsün üst kısmında cilt damarları belirgin şekilde genişler, kan akımı artar ve kızarıklık görülür. Beyin damarlarının genişlemesi ile de zonklayıcı nitelikte baş ağrısı hissedilir. Histaminin damarlarla ilgili önemli bir diğer etkisi, kılcal damar geçirgenliğini arttırmasıdır. Bunun sonucu plazma suyu ve proteinleri ekstraselüler aralığa kaçar ve ödem oluşur.

Putresin, spremidin, spermin genellikle hayvanlar ve bitkilerde, putresin ve spermidin bir çok bakteride görülür. Bu aminler nükleik asit fonksiyonlarının düzenlenmesinde, DNA ve RNA'nın makromoleküler yapısının katyon stabilitesinin sağlanmasında, protein sentezinde ve membran stabilizasyonunda önemlidir. Bitkilerde putresin, spermidin,

spermin hücre bölünmesi, çiçek açma, meyve gelişimi gibi fizyolojik olayla ilişkilidir (Halasz ve ark., 1994).

Biyojen aminlerin bu fonksiyonları yanında başka etkileri de vardır. Aroma ve lezzet maddeleridirler, enzimatik olmayan esmerleşme olayında etkilidirler. Nükleik asit, alkoloit ve protein sentezinde azot kaynağıdır. Nitritle reaksiyona girerek kanserojenik nitrozaminleri oluştururlar. Gıdaların kalite kontrolünde tamamlayıcı unsur olarak görev alırlar. Bu nedenle de gıdalarda biyojen amin varlığı hem gıdanın bozulması hem de gıda güvenliği açısından önem taşımaktadır (Ölmez, 2000).

### BİYOJEN AMİNLERİN GIDALARLA ALIMI

Biyojen aminler gıdalarla alımında yüksek oranlarda tüketilmedikçe veya bireyin doğal katabolizma mekanizması sınırlı veya genetik olarak kusurlu olmadıkça sağlık tehlikesi oluşturmaz (Rice ve ark., 1986). Ağız yoluyla tüketildiğinde barsakta absorbe edilir, fakat sistemik dolaşıma geçmez. Çünkü kısmen barsak florasındaki mikroorganizmalar tarafından inaktive edilir. Bu inaktivasyonun kurtulup absorbe edilen histamin ise barsak çeperinden ve karaciğerden geçerken metabolize edilir. Histamin, kan dolaşımından hızla dokulara dağılır ve inaktive edilir. Ancak ortamda herhangi bir nedenle aminoksidaz enzim inhibitörlerinin bulunması durumunda biyojen amin detoksifikasyonu engellenmekte ve sağlık problemleri ortaya çıkmaktadır (Stratton ve ark., 1991; Shalaby, 1996; Turantaş ve Öksüz, 1998). Bireysel alerjik durumlarda veya monoaminoksidaz inhibitörlerinin meşgul olması halinde biyojen aminler vücutta birikir.

Biyojen amin zehirlenmesinin tipik semptomları ishal, bulantı, baş ağrısı, hiper veya hipotansiyondur. Hastalığın teşhisi hastalarda görülen semptomlara, başlama zamanına ve antihistamin tedavi etkisine dayalıdır. Şüpheli gıda biyojen amin seviyesini belirlemek amacıyla bir iki saat içinde analize alınmalıdır.

En çok rastlanan biyojen amin zehirlenmesi histaminden kaynaklanmaktadır. *Scomberescidae* ve *Scombridae* familyasına dahil olan uskumru, palamut, ton balığı gibi balıkların tüketilmesiyle sıkça görüldüğü için 'histamin zehirlenmesi' veya 'scombroid zehirlenmesi' adını alır. Çok sık rastlanan bir diğer biyojenik amin zehirlenmesi de peynirlerde yaygın olarak bulunabilen tiraminden kaynaklanmaktadır (Halasz ve ark., 1994).

Histamin, histidin amino asidinin dekarboksilasyonu ile oluşan, güçlü biyolojik aktiviteye sahip ve insanlarda bazı rahatsızlıklara neden olan bir kimyasal ajandır. Başta balık olmak üzere özellikle fermente gıdalarda bulunan serbest histidin dekarboksile olarak histamine dönüşmektedir (Taylor, 1986).

Histaminin daha önce belirtilen vücut fonksiyonları yanında

gıdaların bozulmasında ve gıda zehirlenmelerinde de önemli rolü vardır.

Histaminin özellikle balık ve balık ürünlerinde kalite belirleyici ve mikrobiyel bozulma indeksidir. Taze bir balığın histamin içeriği çok düşüktür ve balıkta histaminin varlığı bozulma belirtisidir (Veciana-Nogues ve ark., 1989; Vidal-Corou ve ark., 1990). Histamin düzeyleri ve balık bozulması arasındaki ilişki ilk olarak Gieger tarafından incelenmiştir. Ton balığında kimyasal bir bozulma belirleyicisi bulmak amacıyla yapılan bir çalışmada histamin, putresin ve kadaverin miktarının bozulmayla birlikte arttığı gözlenmiştir (Mietz ve Karmas, 1977).

Gıdalarda bulunan az miktardaki histamin, tüketici için sağlık tehlikesi oluşturmamakla birlikte önemli ölçüde histamin oluşturma kapasitesine sahip *Proteus morgani* gibi belli mikrobiyal türler histamin içeriğini sağlığa zararlı düzeye çıkarabilmektedir (Taylor ve ark., 1978).

Histamin zehirlenmesi yüksek seviyelerde histamin içeren gıdaların sindirimiyle oluşan kimyasal intoksikasyondur. İntoksikasyon olduğu için inkübasyon periyodu kısadır. Semptomlar 30 dakika içinde ortaya çıkar. Hastalık 3 saat sürebildiği gibi günlerce de sürebilir. Tedavi edilenler 3-6 saat gibi kısa sürede kendine gelebilir. Bir çok olayda da ertesi gün tamamen semptomlar kaybolur. Ancak daha tehlikeli durumlarda hastaneye kaldırmak ve panzehirleri olan adrenalin, askorbik asit ve antihistaminik tedavisi uygulamak gerekir.

Taze ve işlenmiş çeşitli balık türlerinin tüketimiyle ortaya çıkan gıda zehirlenmesi olayları belirtilen ürünlerdeki yüksek düzeylerde bulunan histamin nedeniyle olmuştur.

İntoksikasyonun klinik belirtilerinin başlaması için bir yemekte 70-1000 mg histamin alınması gerektiği belirtilmektedir (Taylor ve ark., 1978). Bununla birlikte bireylerde toksisiteyi belirlemek oldukça güçtür. Toksik doz büyük oranda bireyin detoksifikasyon mekanizmasının etkinliğine bağlıdır.

Histamin toksisitesini ortamda bulunan kadaverin, putresin ve alkol arttıracaktır. Bozulmuş gıdalarda histamin putresin ve kadaverinle sinerjetik etkiye girer. Putresin (1,4- diaminobütan) ornitin aminoasitinin, kadaverin (1,5- diaminopeptan) ise lizin aminoasitinin dekarboksilasyon ürünüdür (Bjeldanes ve ark., 1978). Hem putresin hem de kadaverin diaminoksidad substratı olarak barsak detoksifikasyon sisteminde histaminle rekabete girer. Spermin ve kadaverin gastrointestinal duvardan histamin transferini artırır (Jung ve Bjeldanes, 1979). Aynı zamanda histamin kadar toksik olmayan putresin ve kadaverin gibi sekonder aminler nitritle reaksiyona girerek kanserojenik nitrozaminleri oluşturur. Bu nedenle işlem görmüş gıdalarda biyojen amin birikiminin önlenmesi önemlidir. Bazı kaynaklarda insanlarda 8-40 ppm histaminin hafif, 70-1000 ppm hista-

minin orta, 1500-4000 ppm histaminin ağır zehirlenmelere neden olduğu belirtilirken (Würziger ve Dickhaut, 1978; Sinell, 1978; Schulze ve ark., 1979), bazı kaynaklarda ise 50-100 ppm histaminin hassas yapılı insanlarda hafif, 100-1000 ppm konsantrasyonun ise şiddetli toksik etki gösterdiği belirtilmektedir (Würziger ve Dickhaut, 1978). Genel olarak 80-100 ppm konsantrasyon insanlar için toksik olarak kabul edilmektedir.

## BIYOJEN AMİNLERİN BAKTERİLER TARAFINDAN ÜRETİMİ

Gıdalarda bakteriler tarafından biyojen amin üretimi öncelikle serbest amino asitlerin, dekarboksilaz aktivitesine sahip bakterilerin ve mikrobiyel gelişmeye uygun şartların varlığına bağlı bulunmaktadır. Gıdada oluşan aminin tipi ve miktarı gıdanın ve mikroorganizmanın özelliğine göre değişmektedir. Çoğu Enterobacteriaceae üyeleri ile bazı laktobasil, pediokok ve enterokok türleri biyojen amin oluşumunda etkilidir. Histamin ise histidin dekarboksilaz aktivitesine sahip *Clostridium*, *Escherichia*, *Aerobacter*, *Salmonella*, *Shigella*, *Klebsiella*, *Vibrio*, *Proteus*, *Aeromonas* ve *Photobacterium* cinslerine ait bazı türler tarafından üretilmekle birlikte, histidin dekarboksilaz enzimi daha çok *Proteus*, *Clostridium* ve *Lactobacillus* türlerinde bulunmaktadır. *Klebsiella pneumoniae* ve *Lactobacillus buchneri* gibi diğer türlerin yalnızca birkaç suşunda mevcutken *Proteus morgani* gibi bazı türlerin bütün suşlarında histidin dekarboksilaz bulunmaktadır (Würziger ve Dickhaut, 1978; Taylor, 1986). Çok sayıda bakteri histidin dekarboksilaz aktivitesine sahiptir ancak az bir kısmı toksikolojik olarak önemli miktarda histamin üretebilmektedir.

Gıdalarda proteolitik enzim aktivitesine sahip suşlar büyük bir ihtimalle biyojen amin üretimini arttırmaktadır. Çünkü amino asit dekarboksilaz enzimleri ancak ortamdaki serbest amino asitlerin varlığı ile aktivite kazanmaktadır. Amino asit dekarboksilaz aktivitesi ortamın kompozisyonuna ve mikroorganizmanın büyüme fazına bağlıdır. Bununla birlikte başka faktörler de amin oluşumunu etkilemektedir. Örneğin yalpan bir çalışmada bu enzimlerin aktivasyonu için pH'nın 2.5-6.5 aralığında olması gerektiği belirtilmiştir (Stratton ve ark., 1991). Ayrıca glukoz gibi fermente olabilir karbonhidratların varlığı bakterilerde hem gelişmeyi hem de amino asit dekarboksilaz aktivitesini arttırmaktadır. Ortamın redoks potansiyeli de amin üretimini etkilemektedir. Düşük redoks potansiyeli şartlarında histamin dekarboksilaz enziminin aktivitesi ve histamin birikimi artarken, oksijen varlığında enzim inaktif olmaktadır (Halasz ve ark., 1994).

Çeşitli bakterilerin dekarboksilaz aktiviteleri araştırılmış ve histamin oluşumuna en sık neden olan bakterilerin *Proteus* türleri olduğu saptanmıştır. *Proteus*ların optimum gelişme koşulları 20°C sıcaklık ve 6-7 pH'tır. Bunun dışında histamin oluşumunda en önemli bakteriler *Klebsiella pneumoniae* ve *Hafnia alvei* dir.

Çizelge 1. Gıdalarda Biyojen Amin Üretiminde Rol Alan Bakteriler

Mikroorganizma	Özellği	Sıcaklık (°C)	Kaynağı
<i>Hafnia sp.</i>	Gram (-) çubuk, <i>Fakültatif anaerob Hafnia alvei</i>	15-30	Balık, et ve ürünleri
<i>Klebsiella sp.</i>	Gram (-) çubuk, <i>Fakültatif anaerob Klebsiella pneumoniae</i>	15	Balık ve ürünleri, meyve, sebzeler
<i>Escherichia coli</i>	Gram (-) çubuk, <i>Fakültatif anaerob</i>	15-30	Balık ve ürünleri
<i>Clostridium sp.</i>	Gram (+) çubuk, <i>Anaerob Clostridium perfringens</i>	15-50	Balık ve ürünleri
<i>Lactobacillus sp.</i>	Gram (+) çubuk, <i>Fakültatif anaerob Lactobacillus buchneri Lactobacillus brevis</i>	30	Peynir, yoğurt, kefir, bira
<i>Enterobacter spp.</i>	Gram (-) çubuk, <i>Fakültatif anaerob Enterobacter aerogenes</i>	30	Balık, et ve ürünleri, peynir, sebzeler
<i>Proteus sp.</i>	Gram (-) çubuk, <i>Fakültatif anaerob Proteus morgani</i>	0-15-30	Sığır, hindi, balık ve ürünleri, süt
<i>Pseudomonas sp.</i>	Gram (-) çubuk, <i>Aerob Pseudomonas flourescens Pseudomonas putrefaciens</i>	0-15-30	Balık, et ve ürünleri, sebzeler
<i>Vibrio sp.</i>	Gram (-) çubuk, <i>Aerob</i>	15	Balık ve ürünleri

Çizelge 2. Çeşitli gıda maddelerinde bulunan biyojen aminlerin miktarları (Sinell, 1978).

Gıda Maddesi	Serotonin (mg/g)	Tiramin (mg/g)	Dopamin (mg/g)	Norepineprin (mg/g)	Histamin (mg/g)
Olgunlaşmamış muz	30	-	8	2	-
Ananas suyu	25-30	-	-	-	-
Domates suyu	12	-	-	-	-
Lahana turşusu	-	20-95	-	-	7-200
Soya sosu	-	1,76	-	-	-
Bira	-	1,8-11,2	-	-	-
Şarap	-	0-25	-	-	-
Cheddar	-	0-1500	-	-	1-1300
Cammembert	-	20-2000	-	-	0-480
Roquefort	-	27-1100	-	-	0-2300
Parmesan	-	4-290	-	-	0-58
Orkinos	-	-	-	-	2040-5000
Tuzlanmış kuru balık	-	0-470	-	-	-
Orkinos konservesi	-	-	-	-	0-80
Taze uskumru	-	-	-	-	0
Bozulmuş uskumru	-	-	-	-	300
Dumanlanmış uskumru	-	-	-	-	0-300

## ZEHİRLENMEYE NEDEN OLAN GIDALAR

### Balık ve Balık Ürünleri

Balık histamin zehirlenmesi olaylarında adından en sık söz edilen gıdadır. Balıklardaki protein parçalanması, fazla miktardaki proteolitik enzimlerin yüksek aktivitesi ile çok kolaylaşmaktadır. Balık etindeki bakteriyel yıkım olayları ile protein parçalanma ürünleri olan amino asitler farklı miktarlarda ortaya çıkarlar (Würziger ve Dickhaut, 1978).

*Scomberesocidae* ve *Scombridae* familyalarına ait scombroid denen balıkların tüketiminde histamin zehirlenmeleri çok görülür. Çeşitli ton balığı türleri, palamut ve uskumru, kolyos istavrit, zargana histamin zehirlenmesine neden olan scombroid türlerdir (Edmund ve Eitenmiller, 1975).

Ton balığının kan ve organlarında oldukça fazla miktarda serbest histidin bulunmaktadır. Ton balığından başka hamsi, ringa, sardalya, kalkan, salmon, alabalık, pisi, morina, bazı midye çeşitleri, karides, yengeç ve salyangoz da serbest histidin içermektedir (Schulze ve ark., 1979).

Kanlı koyu kırmızı renkli kas kısımlarının oldukça fazla olmasının dışında çok fazla miktarda serbest histidin içermesi uskumru cinsi balıklar için tipiktir. Bu balıkların koyu kırmızı renkli et kısmı, beyaz etli kısımdan üç kez daha fazla proteolitik aktivite göstermektedir (Würziger ve Dickhaut, 1978).

Scombroid olmayan balıkların belli türleri de histamin zehirlenmesine neden olabilir. Zehirlenmeye neden olan scombroid olmayan balık türleri ülkelere göre değişim göstermektedir. Bu da ülkelerin tüketim alışkanlıklarından kaynaklanmaktadır.

Balık kaslarında histamin bir kez oluştuğunda balığın pişirilmesi ve kazartılması histamin aktivitesini engellemez. Konservelerde uygulanan inaktivasyon da inaktive etmez ancak histamin üretimini durdurur.

Dumanlanmış balıklarda dumanlama süresinden önce uygunsuz depo koşullarında histamin oluşur. Dumanlama süresince histidin dekarboksilasyonuna sebep olan mikroorganizmaların çoğu inaktive olur. Bu nedenle dumanlanmış ürünlerdeki histamin değeri daha düşüktür.

Gıdalarda biyojen aminler bakterilerin dekarboksilaz aktiviteleri sonucu üretildikleri için bu aktivitenin önlenmesi gıdadaki biyojen amin oluşumunun kontrol altına alınmasında önemlidir.

Biyojen amin dekarboksilaz aktivitesini etkileyen en önemli faktörlerden biri sıcaklıktır. Genellikle sıcaklık düştükçe biyojen amin üretimi azalır. Balık endüstrisinde avladan sonra balığın düşük sıcaklıkta depolanması, bakteriyel yolla biyojen amin oluşumunu kontrol eden en önemli faktördür. Histamin oluşumuna katkıda bulunan bakteriler balığın solungaçlarında ve barsaklarında bulunur. Yüksek

sıcaklıkta depolama durumunda kas dokusuna bakterilerin geçişi ile histamin üretimi söz konusudur.

Balıklarda histamin oluşumu üzerine depolama sıcaklığının etkisinin araştırıldığı pek çok çalışmada 0°C'nin altında önemsenmeyecek düzeyde histamin oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca balıkta histamin oluşumu için optimum sıcaklığın 15-20°C olduğu ve maksimum 30-38°C'ye çıkabildiği de saptanmıştır (Kimata ve Kawai, 1953; Frank ve Yoshinoga, 1981).

Orkinos balıklarında histamin oluşumunu önlemenin bir yolu da balığın yakalandıktan hemen sonra kesilmesi, kanın akıtılması ve soğutulmasıdır. Ayrıca omurilik boyunca uzanan bol kanlı et kısmı uzaklaştırılmalıdır.

Özellikle balık ve ürünlerinde birer kalite kriteri olarak kullanılan trimetilamin, pH, volatil nitrojen ve hipoksantin analizlerine alternatif olarak biyojen amin belirlenmesi de önerilmektedir.

### Et ve Et Ürünleri

Et ve et ürünlerinde biyojen aminler hakkında fazla bir bilgi olmamakla birlikte çeşitli gıdaların biyojen amin içerikleri araştırılırken et ve et ürünlerinde değişik düzeylerde biyojen amin varlığı tesbit edilmiştir (Taylor, 1978). Sosisler bazen yüksek düzeyde histamin içerebilmektedir. Yarı kuru sosisler laktik asit kültürlerinin ilavesiyle kısa bir süre için fermente edilirken kuru sosisler daha uzun sürede doğal mikroflora tarafından fermente edilir. Bu sosislerin olgunlaşma işlemi sırasında ve özellikle olgunlaşmanın ilk üç gününde histamin konsantrasyonu artar. Fermente sosislerde histamin konsantrasyonu olgunlaşma işleminin süresine bağlı olarak değişir. Fermentasyon koşulları da oluşan histamin miktarını etkileyebilir. Histamin miktarı fermentasyon koşulları ile kontrol altına alınabilir (Taylor, 1978). Bazı et ve et ürünlerinin biyojen amin içerikleri Çizelge 3'te verilmiştir.

### Peynir

Balık ve balık ürünlerinden sonra biyojen aminlerin en fazla üretildiği gıda peynirdir. Peynir, histamin zehirlenmesi ve tiramin toksisitesinin en yaygın şekilde gözlemlendiği gıdalar arasında yer almaktadır (Stratton ve ark., 1991; Shalaby, 1996; El-Sayed, 1996; Turantaş ve Öksüz, 1998). Yapılan çalışmalarda peynirlerde histamini tiramin, triptamin, feniletilamin, putresin ve kadaverin gibi biyojen aminlere rastlandığı belirtilmektedir.

Peynirlerin çoğu histidin amino asidini histamine dönüştürebilen histidin dekarboksilaz aktivitesine sahiptir. Peynirlerde biyolojik olarak amin oluşumunda esas faktör, serbest amino asitlerin bulunmasıdır.

Taze sütte çok düşük düzeyde serbest histidin bulunmasına rağmen, süt proteinleri histidin içermektedir. Peynirlerde

Çizelge 3. Bazı Et ve Et Ürünlerinin Biyojen Amin İçerikleri (ppm)

Gıda Maddesi	Putresin	Histamin	Kadaverin	Spermin	Tiramin
Sığır eti	2.3	2.3	8.4	25.8	23.5
Tavuk eti	5.9	0.8	8.6	58.2	22.8
Salam	186	104	151	19.6	226
Jambon	229	124	47.3	326	254
Fransız sucuğu	115	10.6	24	59.3	192

histamin üretiminin özellikle proteoliz aşamasında gerçekleştiği bildirilmektedir. Proteoliz sırasında peynirin, rengi, lezzeti ve yapısında belirgin bir takım değişiklikler olmakta ve bu aşamada serbest amino asit içeriği önemli düzeyde artmaktadır. Bunun sonucunda da mevcut amino asitlerin dekarboksilasyonu ile biyojen aminler oluşmaktadır (Stratton ve ark., 1991). Peynirlerde bulunan en önemli biyojen aminler tiramin, histamin, putresin, kadaverin, triptamin, feniletilamindir.

Peynirlerde olgunlaşma süresi boyunca sütü pıhtılaştırıcı enzimler, süt proteazları starter kültürler ve kontamine mikroflora nedeniyle bazı değişimler söz konusudur. Olgunlaşma sürecindeki protein degradasyonu hem peptidlerin hem de serbest amino asitlerin üretimi ile sonuçlanan en önemli faktörlerden birini oluşturmaktadır. Bu nedenle fosforonik asitte çözünen azot (PTA) veya trikarboksilik asitte çözünen azot (TCA) gibi proteolitik aktivite göstergeleri ile biyojen amin oluşumu doğru orantılıdır (Sumner ve ark., 1990).

Peynirlerde histamin zehirlenmesinde asıl rol alan bakterinin *Lactobacillus buchneri* olduğu belirtilmektedir. Bunun yanında *L. Fermentum*, *L. Helveticus*, *L. Tactis*, *Enterococcus faecium* gibi bakterilerin de peynirlerde histamin ürettiği saptanmıştır. Yapılan bir çalışmada Swiss peynirlerinden *Streptococcus faecium*, *S. Mitis*, *L.bulgaricus*, *L.plantarum*, *L.caei*, *L.acidophilus*, *L.arabinose*, *Propionibacterium* gibi histamin üreten bakteriler izole edilmiştir (Sumner ve Taylor, 1989).

Yapılan bir çok çalışmada süt ürünlerinde spesifik bir ortamda bir veya iki amino asidi dekarboksile etme yeteneğine sahip bir çok bakterinin varlığı saptanmıştır. Örneğin *L. Buchneri* histidin dekarboksilaz içerirken, çoğu enterokokların da tirozin dekarboksilaz aktivitesine sahip olduğu, çoğu koliform bakterilerin de putresin ve kadaverin oluşturabildikleri belirlenmiştir (Joosten ve Stadhouders, 1987).

Peynirlerde biyojen aminlerin bulunuşu büyük ölçüde çiğ sütün mikrobiyel kalitesine bağlıdır. Eğer pastörize edilmiş süt kullanılırsa laktobasillerle kontaminasyonu önlemek güçleşir. Bu bakteriler olgunlaşmanın ilk devrelerinde kolayca çoğalırlar. Ayrıca peynirlerde biyojen amin oluşumu üzerine sıcaklık, tuz konsantrasyonu, peynirin mikroflorası ve pıhtılaştırıcı enzimlerin de önemli etkileri vardır (Maijala, 1994; Santos, 1996; Turantaş ve Öksüz, 1998).

Peynirlerin yüksek sıcaklıkta depolanmaları sırasında mikroorganizma sayısının hızla artması nedeniyle biyojen amin konsantrasyonu da artmaktadır. Bu nedenle peynirlerin olgunlaşma ve depolama sıcaklığının düşük tutulması ile biyojen amin oluşumu kontrol altına alınabilir (Joosten ve Van Boekel, 1989; Stratton ve ark., 1991).

Peynirde histamin üretiminin kontrol altına alınmasında en iyi yol çiğ sütte mevcut histamin üreten bakterilerin sayısının azaltılması ya da sınırlandırılmasıdır.

### BİYOJEN AMİNLERİN ANALİZ YÖNTEMLERİ

Gıdalarda biyojen amin varlığı belirlenmesinde kullanılan ilk teknik ince tabaka kromatografisi olmuştur. Ancak çeşitli aminlerin ayrımı ve miktar analizi HPLC ve gazkromatografisinde mümkün olmuştur. Ayrıca flourometrik ve enzimatik yöntemlerin yanı sıra elektroforez de kullanılmaktadır.

Biyojen aminlere genellikle peynir, şarap gibi fermente gıdalar ile balık, et ve ürünleri gibi proteince zengin gıdalarda rastlandığı için çalışmalar bu tip gıdalar üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak örnek hazırlanmasından metoda kadar çok fazla çeşitlilik gösteren çalışma sonuçlarının karşılaştırılması sorun olmaktadır.

### SONUÇ

Biyojen aminler özellikle proteince zengin ve fermente edilmiş gıda maddelerinin üretimi, işlenmesi ve depolanması sırasında oluşan, hem gıdaların bozulmasından hem

de gıda zehirlenmesinden sorumlu toksik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin gıdalarda oluşabilmesi için öncelikle serbest amino asitlerin, dekarboksilaz aktivitesine sahip bakterilerin ve mikroorganizma gelişmesine uygun şartların bulunması gerekir. Dekarboksilaz aktivitesine sahip bakteriler, gelişmeleri için uygun koşulları bulduklarında amino asitlerden amin üretmektedirler. Bir gıdanın belirli bir düzeyin üzerinde (80-100 ppm) biyojen amin içermesi o gıdayı tüketen insanlarda çeşitli rahatsızlıklara neden olmaktadır.

Halk sağlığının korunması açısından biyojen amin oluşma riski bulunan gıdaların üretim ve depolanmasında bu aminlerin oluşumu kontrol altına alınmalıdır. Bunun için biyojen amin oluşumunda etkili mikroorganizmaların ve dekarboksilaz enzim aktivitelerinin önlenmesi esastır.

#### KAYNAKLAR

- Bardöcz., S. 1995. Polyamines in food and their consequences for food quality and human health. *Trends in Food Sci. And Technol.* 6:341-346.
- Bjeldanes, L.F.; Schutz, D.E. and Morris, M.M. 1978. On the aetiology of scombroid poisoning: Cadaverine potentiation of histamine toxicity in the guinea-pig. *Food Cosmetol. Toxicol.* 16:157-159.
- El-Sayed, M.M. 1996. Biogenic Amines in Processed Cheese Available in Egypt. *Int. Dairy Journal.* 6: 1079-1086.
- Erginkaya, Z. Ve Var, I. 1989. Et ve Et Ürünlerinde Biyojenik Aminler. *Gıda Dergisi* 14 (3): 171-174.
- Ersoy, E. Ve Bayşu, N. 1986. 'Biyokimya' A.Ü. Vet. Fak. Yayınları 408. A.Ü. Basımevi. Ankara.
- Halasz, A.; Barath, L.S.S. and Holzapfel, W. 1994. Biogenic amines and their production by microorganisms in food. *Trends in Food Science and Technology.* 5: 42-49.
- Joosten, H.M.L.Y.J. and van Boekel, M.A.J.S. 1988. Conditions allowing the formation of biogenic amines in cheese. 4. A study of the kinetics of histamine formation in an infected Gouda Cheese. *Neth. Milk Dairy J.* 42: 3-24.
- Joosten, M.L.J.; Stadhouders, J. 1987. Conditions allowing the formation of biogenic amines in cheese. 1. Decarboxylative properties of starter bacteria. *Neth. Milk Dairy J.* 41: 247-258.
- Jung, H.P.K. and Bjeldanes, L.F. 1979. Effects of cadaverine on histamine transport and metabolism in isolated gut sections of the guinea-pig. *Food Cosmetol. Toxicol.* 17:629-632.
- Kalac, P.; Hlatilava, V. And Krizek, M. 1997. Concentration of five biogenic amines in Czech beers and factors affecting their formation. *Food Chem.* 58 (3): 209-215.
- Majjala, R.L. 1994. Histamine and tyramine production by a *Lactobacillus* strain subjected to external pH decrease. *J. Of Food Protect.* 57 (3):259-262.
- Majjala, R.L.; Eerola, S.H.; Lievonen, S.; Hill, P. And Hirvi, T. 1995. Formation of biogenic amines during ripening dry sausages as affected by starter culture and thawing time of raw materials. *J. Of Food Protect.* 60 (6): 1187-1190.
- Mietz, J.L.; Karmas, E. 1977. Chemical index of canned tuna determined by high-pressure liquid chromatography. *J. Food Sci.* 42: 155-158.
- Ölmez, H.K. 2000. Biyojenik Aminler. *Gıda-Dergisi.* 5(6): 51-57.
- Rice, S.L.; Eitenmiller, R.R.; Kohler, P.E. 1976. Biologically active amines in food. *Ariew.J.Milk Food Techn.* 39 (5): 353-358.
- Santos, M.H.S. 1996. Biogenic amines; their importance in foods. *International J. Of Food Microbiology.* 29, 213-231.
- Schulze, K.; Reuse, V.; Tilljack, J. 1979. Lebensmittelvergiftung durch Histamin nach Genuss von Ölsardinen. *Archiv für Lebensmittelhygiene.* (30): 56-59.
- Shalaby, A.R. 1996. Significance of biogenic amines to food safety and human health. *Food Research International.* 29 (7): 675-690.
- Simon-Sarkadi, I. And Holzapfel, W.H.Z. *LEbensm. Unters. Forsch.* (in pres).
- Sinell, H.J. 1978. Biogene Amino als Risikofaktoren in der Fischhygiene. *Archiv für Lebensmittelhygiene.* (29): 206-210.
- Stratton, J.E.; Hutkins, W.R. and Taylor, S.L. 1991. Biogenic amines in cheese and other fermented foods: A review. *J. Of Food Protect.* 54(6): 460-470.
- Sumner, S.S.; Roche, F. And Taylor, S.L. 1990. Histamine formation by enterococci in goat cheese. *Int. J. Of Food Microbiol.* 11, 225-230.
- Taylor, S.L. 1986. Histamine Food Poisoning: Toxicology and clinical aspects. *CRC Crit Rev. Toxicol.* 17:91-117.
- Taylor, S.L.; Leatherwood, M. 1978. A Simplified Method for Histamine Analysis of Food. *J. Food Science.* 43: 247-250.
- Turantaş, F. Ve Öksüz, A. 1998. Balık ve balık ürünlerinde biyojenik aminler ve amin üretiminde rol oynayan bakteriler. *Gıda Teknolojisi.* 3(5): 58-65.
- Veciana-Nogues, M.T.; Vidal Carou, M.C. and Marina-Font, A. 1989. Histamine and Tyramine in Preserved and Semi-preserved Fish Products. *J. Food Sci.* 54 (6): 1653-1655.
- Vidal Carou, M.C.; Veciana-Nogues, M.T.; Marine Font, A. 1990. Spectrofluorometric Determination of Histamine in Fish and Meat Products, *J. Assos. Off. And Chem.* 71 (4): 565-567.
- Wurziger, J.; Dickhaut, G. 1978. Zur Lebensmittelrechtlichen Beurteilung von Histamin'in Fischen und Fischerzubereitungen. *Fleischwirtschaft.* (6): 989-994. ■