

Türk Marketlerinde Satışa Sunulan Çeşitli Balık Ürünlerinin Biyojenik Amin ve Trimetilamin İçerikleri

Trimethylamine and Biogenic Amine Levels of Various Fish Products Sold in Turkish Markets

Ali Serhat Özkütük¹, Gülsün Özyurt^{2*}, Esmeray Küley²

¹Çukurova Üniversitesi, Yumurtalık Meslek Yüksekokulu, Su Ürünleri Bölümü, Adana

²Çukurova Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Avlama ve İşleme Teknolojisi Bölümü, Adana

Sorumlu yazar: beklevik@cu.edu.tr

Geliş: 31.03.2021

Kabul: 04.01.2022

Yayın: 01.03.2022

Alıntılama: Özkütük, A. S., Özyurt G. & Küley, E. (2022). Türk marketlerinde satışa sunulan çeşitli balık ürünlerinin biyojenik Amin ve Trimetilamin içerikleri. *Acta Aquatica Turcica*, 18(1), 013-023. <https://doi.org/10.22392/actaquatr.906996>

Özet: Çalışmada Türk marketlerinde ticari olarak satılan 17 farklı işlenmiş balık ürününün (dondurulmuş Alaska mezgiti, hamsi filetosu, sardalya filetosu, berlam filetosu, Asya kedi balığı filetosu, palamut, Atlantik somon; tütsülenmiş kurutulmuş uskumru, alabalık, Atlantik somon; marine edilmiş uskumru, hamsi, kırmızı biber soslu hamsi ve acı biber soslu hamsi; tütsülenmiş-marine edilmiş uskumru, hamsi) biyojenik amin içeriği hızlı HPLC metodu kullanılarak analiz edilmiştir. Balık ürünlerinde en fazla miktarda bulunan biyojenik aminler putresin, spermidin, spermin ve dopamin olmuştur. Test edilen balık ürünleri arasında histamin birikimi sadece dondurulmuş Atlantik somon, marine kurutulmuş uskumru ve marine acı biber soslu hamside gözlenmiş olup, 10 mg/100 g olarak belirtilen yasal limitin altında kalmıştır. Balık ürünlerinde tiramin histamine kıyasla daha yüksek oranda birikime uğramıştır. En yüksek tiramin içeren balık ürünleri, 8,5 mg/100 g, 5,27 mg/100 g ve 3,5 mg/100 g değer ile dondurulmuş Atlantik somon, acı biber soslu marine hamsi ve tütsülenmiş-marine uskumru olmuştur. Putresin ve kadeverin birikimi tüm balık ürünlerinde sırasıyla < 33,53 ve < 19,87 mg/100 g olarak bulunmuştur. Balık ürünlerinin trimetilamin (TMA) içeriği ise 6,6-22 mg/100 g arasında olmuştur. Balık örneklerinde toplam biyojenik amin değeri en düşük dondurulmuş Alaska mezgite gözlendirken (28,8 mg/100 g), dondurulmuş Atlantik somon en yüksek biyojenik amin içeren (232,3 mg/100 g) balık ürünü olmuştur. Çalışma sonucunda, test edilen çoğu işlenmiş balık ürününün iyi kalitede olduğu gözlenmiştir. Ancak bu sonuçlar işlenmiş su ürünlerinde insan tüketiminde güvenliği sağlamak için dikkatle izleme çalışmalarının yapılması gerektiğini ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler

- İşlenmiş balık ürünleri
- Biyojenik aminler
- TMA
- Histamin
- Putresin

Abstract: In this study, biogenic amine contents of 17 different fish products (frozen Alaska Pollock, anchovy fillets, sardine fillets, hake fillets, pangasius fillets, Atlantic bonito, and Atlantic salmon; smoked mackerel, trout, Atlantic salmon; marinated mackerel, anchovy, anchovy with red pepper sauce, anchovy with hot pepper sauce; smoked-marinated mackerel and anchovy) available on Turkish retail market were investigated using rapid HPLC method. Putrescine, spermidine, spermine, and dopamine were the most abundant biogenic amines found in fish products. Among fish products tested, histamine accumulation was only found for frozen Atlantic salmon, marinated dried mackerel, and marinated anchovy with hot pepper sauce, and remained below the legal limit suggested as 10 mg/100 g. Tyramine accumulation in fish products was higher than histamine. The highest tyramine content was observed from frozen Atlantic salmon, marinated anchovy with hot pepper sauce, and smoked-marinated mackerel, with a corresponding value of 8.5, 5.27, and 3.5 mg/100 g. Putrescine and cadaverine level of

Keywords

- Processed fish products
- Biogenic amines
- TMA
- Histamine
- Putrescine



fish products were found as <33.53 and <19.87 mg/100g, respectively. Trimethylamine (TMA) contents of fish products were between 6.6 and 22 mg/100 g. The lowest total biogenic amine content was detected in frozen Alaska pollock (28.8 mg/100 g), whilst frozen Atlantic salmon had the highest level of total biogenic amine (232.3 mg/100 g). The study results showed that most of the fish products tested were of good quality. However, these results revealed that careful monitoring studies should be made to ensure the safety of fishery products in human consumption.

1. GİRİŞ

Su ürünleri önemli bir protein, mineral, vitamin ve yağ asitleri kaynağı olup, her yaş grubu için eşsiz ve dengeli besin kaynağı sunmaktadır. Ancak, balık çok hassas bir gıda ürünü olduğu için uygun şekilde muhafaza edilmediği takdirde ölümden hemen sonra bozulmaya başlamaktadır. Su ürünlerinde bozucu mikroorganizmaların metabolik faaliyetlerinden dolayı kalite kaybına ve bozulmaya yol açan biyojenik amin oluşumu oldukça hızlı gerçekleşmektedir (Rezaei vd., 2007). Bu sebeple, biyojenik amin gibi bozulma metabolitlerinin analizi kalite göstergesi olarak değerlendirilmekte ve balığın tazeliği ve tüketim kalitesi hakkında bilgi vermektedir (Weremfo vd., 2020).

Biyojenik aminler, substrata özgü mikrobiyal dekarboksilaz enziminin katalitik etkisiyle amino asitlerden α -karboksil grubunun uzaklaşması ile üretilir (Bermúdez vd., 2012). Depolama süresince balık kasında serbest aminoasitleri dekarboksilaz enzimleri aracılığı ile dekarboksile eden bazı bakteriler vardır. Çeşitli çalışmalarda balık etinden *Morganella*, *Hafnia*, *Vibrio*, *Aeromonas*, *Photobacterium*, *Proteus*, *Enterobacter*, *Raoultella*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Acinetobacter*, *Shigella* ve *Shewanella* gibi amin üreten bakteri üyeleri rapor edilmiştir (Lakshmanan vd., 2002; Takahashi vd., 2003; Houicher vd., 2013; Kuley vd., 2019; Durak-Dados vd., 2020). Histamin, tiramin, putresin, kadaverin, triptamin, ve β -feniletilamin sırasıyla histidin, tirozin, ornitin, lizin, triptofan, ve fenilalanin gibi öncül amino asitlerden ortaya çıkmaktadır (Özogul ve Özogul, 2019). Gıdalardaki miktarı ve toksikolojik etkileri ile bağlantılı olarak, gıdalardaki en önemli biyojenik aminler histamin, tiramin, 2-feniletilamin, triptamin, putresin ve kadaverin'dir (Santos, 1996; Gardini vd., 2016).

Balık da biyojenik aminler gıda kaynaklı hastalıkların başlıca ajanı arasında yer alıp, yüksek düzeyde biyojenik amin içeren gıdanın sindirilmesi ile insanlarda zehirlenme gerçekleşebilmektedir (Biji vd., 2016). Su ürünlerinin bozulması ve özellikle yüksek sıcaklıkta depolama süresince, balık türüne bağlı olarak çeşitli miktarda biyojenik amin üretilmektedir. Bir üründeki biyojenik aminlerin toplam miktarı ve çeşitliliği, ürünün doğası ve mikroorganizma varlığından önemli şekilde etkilenmektedir (Gardini vd., 2016). Genellikle balık etinde bozulma süresince mikrobiyal yükün artışı ile biyojenik amin konsantrasyonu artış göstermektedir (Espalha vd., 2019)

Histamin, tiramin, putresin ve kadaverin bozulma ile ilişkili deniz ürünlerinde en yaygın bulunan biyojenik aminlerdir (Espalha vd., 2021). Ancak balık ürünlerinde sadece histamin, putresin ve kadaverinin balık güvenliği ve kalite tespitinde önemli olduğu bulunmuştur (Bulushi vd., 2009). Bu biyojenik aminler arasında histamin ve tiramin bozulma süresince biyolojik olarak en aktif aminlerdir (Espalha vd., 2021). Balık ve balık ürünlerinde histamin için belirtilen maksimum yasal limit Avrupa birliği (Directive 91/493/EEC, 2005) için 100-200 mg/kg iken, Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA, 2001) için 50 mg/kg'dır. Histamin zehirlenmesi bozulmuş *Scombridae* ve *Scombresocidae* familyasının (FDA, 2001) yanında, sardalya, hamsi ve ringa gibi bir takım scombroid olmayan balık türlerinin (Biji vd., 2016) tüketimi ile ilişkilidir. Bu balık türlerinin kasları nispeten yüksek histidin düzeyine sahiptir (Ozogul ve Ozogul, 2019). Siyah kas beyaz kasa kıyasla daha fazla histidin içeriğine sahiptir. Eğer balık yüksek sıcaklık altında tutulursa, histamin birikim süreci hızlandırılmış olur (Rodtong vd., 2005; Rossano vd., 2006). Yüksek oranda koyu kasa sahip balıklar histamine kıyasla daha düşük oranda putresin, kadaverin ve tiramin biriktirmeye meyillidirler (Du vd., 2002; Sedaghati ve Mooraki, 2019).

Putresin ve agmatinin histamin oksidasyonunu baskılamasıyla histamin toksisitesini arttırdığı bilinmektedir (Taylor, 1986). Tiramin, putresin ve kadaverin gibi biyojenik aminlerin kanserojenik nitrosaminlerin öncülü olduğu bildirilmiştir (Lange ve Wittmann, 2002).

İşlenmiş ürünlerde uygulanan tuzlama, olgunlaştırma, fermantasyon veya marinasyon gibi bazı teknolojik süreçler biyojenik amin oluşumunu artırabilmektedir (Visciano vd., 2012). Tüketici sağlığını korumak için, işlenmiş gıdalarda biyojenik amin konsantrasyonunu izlemek çok önemlidir. Bu nedenle, bu çalışmada ülkemizde ticari olarak satışa sunulan işlenmiş su ürünlerinin biyojenik amin içeriği hakkında bilgi sağlamak ve kalite kontrolünün daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmak hedeflenmiştir. Bu amaçla çalışmada, Türk marketinde ticari olarak satışa sunulan 17 farklı balık ürünlerinin biyojenik amin ve trimetilamin (TMA) içerikleri araştırılmıştır. Araştırmada elde edilen bulguların gelecekte düzenlenecek yasal mevzuatlara ilişkin politika belirleme kararları için de faydalı olacağı düşünülmektedir.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışmada çeşitli firmalara ait 7 farklı dondurulmuş, 3 farklı tütsülenmiş, 4 farklı marine edilmiş ve 2 farklı tütsülenmiş-marine edilmiş balık ürünü kullanılmış olup, bu ürünler Adana ilinde bulunan çeşitli marketlerden tedarik edilmiştir (Tablo 1). Balık ürünleri laboratuvara ulaşır ulaşmaz her bir ürün için uygun muhafaza koşulunda tutularak, 48 saat içerisinde analize alınmıştır. Her bir üründen 3 paket kullanılmış olup her bir paketten tekerrürlü örnekleme yapılmıştır.

Tablo 1. Araştırmada incelenen işlenmiş balık ürünü grupları.

Dondurulmuş Balık Ürünleri	Tütsülenmiş Balık Ürünleri	Marine Balık Ürünleri	Tütsülenmiş ve Marine Balık Ürünleri
Alaska mezgiti	Uskumru*	Kurutulmuş uskumru	Hamsi
Hamsi filetosu	Uskumru	Acı biber soslu hamsi	Uskumru
Sardalya filetosu	Alabalık	Hamsi	
Asya kedi balığı filetosu	Atlantik somon	Kırmızı biber soslu hamsi	
Berlam filetosu			
Palamut			
Atlantik somon			

*İki farklı firmadan örnekleme yapılmıştır.

2.1. Biyojenik Amin ve TMA Analizi

2.1.1. Balık Örneklerinin Ekstrakte Edilmesi

Balık örneklerinin biyojenik amin içeriği, Özoğul vd. (2002) tarafından geliştirilen hızlı bir yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) metodu kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla, 5 g balık eti üzerine 20 mL % 6'lık TCA eklenerek, 2 dk Ultra-Turax (T 25 basic IKA-WERKE, Staufen, Germany) ile homojenize edilmiştir. Örneklerin filtrasyonu (Whatman No. 1 filtre kağıdı, Maidenstone, UK) sonrası, filtrat distile su ile 50 mL'e tamamlanmıştır. Elde edilen ekstraktlar türevlendirme işlemine kadar derin dondurucuda (-18 °C) muhafaza edilmiştir.

2.1.2. Standart Amin Solüsyonunun Hazırlanması

Çalışmada kullanılan biyojenik amin standartları Sigma–Aldrich (Munich, Germany) firmasından temin edilmiştir. Triptamin hidroklorid (122,8 mg), putresin dihidroklorid (182,9 mg), 2-feniletilamin hidroklorid (130,1 mg), kadaverin dihidroklorid (171,4 mg), spermidin trihidroklorid (175,3 mg), spermin tetrahidroklorid (172,0 mg), histamin dihidroklorid (165,7 mg), tiramin hidroklorid (126,7 mg), 5-hidroksitriptamin (serotonin) (133,9 mg), 3-hidroksitiramin hidroklorid (dopamin) (123,8 mg), agmatin sülfat (175,4 mg), amonyum klorid (296,9 mg) ve trimetilamin hidroklorid (161,7 mg) 10 mL ultra saf suda çözündürülmüştür.

2.1.3. Biyojenik aminlerin türevlendirilmesi

Biyojenik aminlerin türevlendirme işlemi Özogul vd. (2002) yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Türevlendirme maddesi olarak benzoil klorid kullanılmıştır. Standart amin solüsyonunu türevlendirmek için, her bir standart solüsyonundan (10 mg/mL) 50 µL, ekstrakte balık örneği için ise 2 mL örnek alınmıştır. Her bir örnek üzerine 1 mL 2 M sodyum hidroksit ve 20 µL benzoil klorid eklendikten sonra 1 dk vortekste karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı 40 dk, oda sıcaklığında (24 °C) bırakılmıştır. Sonrasında her bir örnek üzerine 2 mL doymuş sodyum hidroksit ve 4 mL dietil eter ile ekstrakte edilmiştir. Karıştırma işleminden sonra üst faz azot altında uçurulmuştur. Daha sonra tüp içerisinde bulunan kalıntılar 1 mL asetonitrilde çözdürülerek, 1 µL örnek HPLC'ye enjekte edilmiştir.

2.1.4. Biyojenik amin analizi ve kromatografik koşullar

Biyojenik amin analizi için SPD-M20A diode array dedektör, iki kanallı gradient pompa (Shimadzu LC-10AT), autosampler (SIL 20AC), kolon fırını (CTO-20AC), FCV-11AL dalga birimli communication bus module (CBM-20A) sahip Shimadzu Prominence HPLC cihazı (Shimadzu, Kyoto, Japan) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kolon Spherisorb 5 Si C18 (pH-St, 250X4.6 mm, FENomenex, Macclesfield, Cheshire, UK) olmuştur. Amin analizi için mobil faz, asetonitril ve HPLC ultra saf sudan oluşmuştur. Toplam analiz süresi 20 dk olmuştur. Enjeksiyon seviyesi 1 µl olup, 254 nm'de tespit gerçekleştirilmiştir.

2.1.5. İstatistik analizler

Verilerin istatistik analizi SPSS 22.0 paket programı (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gruplar arasındaki $P < 0.05$ olarak ifade edilen önemli farklılıklar ANOVA testi ile değerlendirilmiştir.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Tablo 2-5 işlenmiş balık ürünlerinin biyojenik amin ve TMA içeriğini göstermektedir. Araştırmada incelenen balık ürünlerinin biyojenik amin ve TMA içeriği bakımından önemli farklılıklar gösterdiği gözlemlenmiştir. Balık ürünlerinde en fazla miktarda bulunan biyojenik aminler putresin, spermidin, spermin ve dopamin iken, 2-feniletamin ve histamin en düşük düzeyde tespit edilen biyojenik aminler olmuştur. Biyojenik amin üretiminin, sıcaklık, pH, karbon kaynağı, amino asit varlığı, bakteriyel büyüme faktörlerinin varlığı, hücre gelişim fazı, aerobiosis ve anaerobiosis gibi gıdanın iç ve dış parametrelerine bağlı olduğu bilinmektedir (Bover-Cid vd., 2008; Buňková vd., 2010). İncelenen ürünler arasındaki farklılıkların bu faktörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 2. Araştırmada incelenen dondurulmuş balık ürünlerinin biyojenik amin ve TMA içerikleri (mg/100 g).

	Dondurulmuş Balık Ürünleri						
	Alaska Mezgiti	Hamsi Filetosu	Sardalya Filetosu	AsyaKkedi Balığı Filetosu	Berlam Filetosu	Palamut	Atlantik Somon
PUT	3,6±0,2* ^d	4,7±0,2 ^{cd}	5,0±0,4 ^c	2,5±0,1 ^e	4,9±0,1 ^c	21,5±0,6 ^b	33,5±1,6 ^a
KAD	-	3,0±0,1 ^c	2,6±0,1 ^c	1,0±0,1 ^d	-	5,7±0,7 ^b	19,9±1,7 ^a
SPD	3,7±0,3 ^d	14,2±0,6 ^b	14,4±1,1 ^b	7,0±0,1 ^c	3,2±0,0 ^d	33,9±2,7 ^a	31,2±0,5 ^a
SPN	4,8±0,3 ^{ef}	9,7±0,6 ^{de}	13,1±1,1 ^d	21,2±1,5 ^c	3,8±0,2 ^f	26,3±2,6 ^b	28,2±1,9 ^a
HİS	-	-	-	-	-	-	4,5±0,3
FEN	-	-	-	-	-	-	21,9±1,8
TRP	-	-	-	0,7±0,0 ^b	-	0,4±0,1 ^b	17,9±1,8 ^a
SER	0,8±0,0 ^d	1,5±0,0 ^{bc}	1,4±0,1 ^{cd}	1,7±0,6 ^{bc}	2,1±0,1 ^{bc}	2,1±0,1 ^{bc}	10,2±0,8 ^a
TİR	-	0,7±0,0 ^c	0,7±0,0 ^c	0,3±0,0 ^d	1,0±0,0 ^b	1,2±0,1 ^b	8,5±0,3 ^a
DOP	7,2±0,7 ^c	10,0±0,7 ^b	10,7±0,5 ^b	9,2±0,2 ^b	10,7±1,4 ^b	9,7±0,6 ^b	27,8±2,4 ^a
AGM	2,1±0,1 ^{de}	2,1±0,1 ^{de}	4,1±0,4 ^b	3,0±0,2 ^c	2,5±0,2 ^{cd}	1,7±0,1 ^e	18,4±0,8 ^a
TMA	6,6±0,5 ^d	11,3±0,3 ^c	13,0±0,9 ^b	10,6±0,8 ^c	14,2±1,2 ^b	16,6±0,9 ^a	10,3±0,4 ^c

*Ortalama değer ± Standart sapma (n=3). -Belirlenemedi, PUT: Putresin, KAD: Kadaverin, SPD: Spermidin, SPN: Spermin, HİS: Histamin, PHEN: 2-feniletılamin, TRP: Triptamin, SER: Serotonin, TİR: Tiramin, TMA: Trimetilamin, DOP: Dopamin, AGM: Agmatin. ^{a-f} Gruplar arasındaki farklı harfler istatistik farklılığı göstermektedir (P<0.05).

Tablo 3. Araştırmada incelenen tütülenmiş balık ürünlerinin biyojenik amin ve TMA içerikleri (mg/100 g).

	Tütülenmiş Balık Ürünleri			
	Uskumru ⁺	Uskumru	Alabalık	Atlantik Somon
PUT	4,0±0,2* ^d	14,2±0,5 ^b	20,2±1,8 ^a	8,4±0,1 ^c
KAD	-	5,0±0,3 ^b	8,4±0,9 ^a	3,0±0,7 ^c
SPD	13,4±0,8 ^b	13,0±1,0 ^b	23,9±2,2 ^a	15,4±1,1 ^b
SPN	9,6±0,5 ^d	11,6±0,3 ^c	15,8±0,9 ^b	20,4±1,7 ^a
HİS	-	-	-	-
FEN	-	0,6±0,0	-	-
TRP	-	0,6±0,0 ^b	0,2±0,0 ^c	0,8±0,2 ^a
SER	1,2±0,0 ^c	5,6±0,3 ^a	5,6±0,4 ^a	4,7±0,3 ^b
TİR	0,1±0,2 ^c	1,8±0,0 ^b	2,3±0,0 ^a	1,7±0,1 ^b
DOP	6,2±0,3 ^d	29,0±0,7 ^a	14,1±0,7 ^b	11,5±0,6 ^c
AGM	2,7±0,1 ^c	14,4±0,7 ^a	3,2±0,1 ^c	6,8±0,5 ^b
TMA	13,6±0,7 ^b	17,3±1,0 ^a	12,2±0,9 ^{bc}	10,9±0,7 ^c

*Ortalama değer ± Standart sapma (n=3). +İki farklı firmanın ürünü,-Belirlenemedi, PUT: Putresin, KAD: Kadaverin, SPD: Spermidin, SPN: Spermin, HİS: Histamin, PHEN: 2-feniletılamin, TRP: Triptamin, SER: Serotonin, TİR: Tiramin, TMA: Trimetilamin, DOP: Dopamin, AGM: Agmatin. ^{a-d} Gruplar arasındaki farklı harfler istatistik farklılığı göstermektedir (P<0.05).

Putresin ve kadaverin histaminin toksik etkisini arttırmada öncül bir rol oynamaktadır. Ayrıca bu aminlerin balık bozulmasında yararlı bir kalite göstergesi olduğu bildirilmektedir (Bulushi vd., 2009). Putresin, araştırmada incelenen tüm balık ürünlerinde tespit edilmiş olup; 3,60 mg/100 g (donmuş Alaska mezgiti) ve 33,53 mg/100 g (dondurulmuş Atlantik somon) arasında değişkenlik göstermiştir. Dondurulmuş Alaska mezgiti, berlam filetosu, tütülenmiş uskumru ve kurutulmuş uskumruda kadaverin tespit edilmemekle birlikte, diğer balık ürünlerinde 19,87 mg/100 g'ın altında kadaverin içerdiği tespit edilmiştir.

Spermin ve spermidin gıdalarda doğal olarak bulunmakta (Muñoz-Esparza vd., 2019) ve ayrıca putresinden üretilmektedir (Zarei vd., 2011). Spermidin ve spermin dondurulmuş Alaska mezgiti, berlam filetosu, marine hamsi, ve tütülenmiş marine hamside en düşük düzeyde (<5 mg/100 g) bulunmuştur. Ancak dondurulmuş palamut, dondurulmuş ve tütülenmiş Atlantik somon en yüksek düzeyde spermin ve spermidin içeren (>26 mg/100 g) balık ürünleri olmuştur.

Test edilen balık ürünleri arasında histamin birikimi sadece dondurulmuş Atlantik somon, marine kurutulmuş uskumru ve marine acı biber soslu hamsi de gözlenmiştir. Bu balık türlerinde histamin

içeriği Avrupa Birliği tarafından önerilen 10 mg/100 g histamin limitinin oldukça altında kalmıştır. Huang vd. (2010) kurutulmuş balık ürünlerinde daha yüksek düzeyde histamin rapor etmişlerdir (6,31-47,90 mg/100 g). Pons-Sánchez-Cascado vd., (2005a) tuz ile olgunlaştırılan hamside en fazla miktarda bulunan biyojenik amin'in tiramin olduğunu (>9 mg/100 g), histaminin ise 2 mg/100 g'ı aşmadığını bildirmişlerdir. Ayrıca sirke ile marine edilmiş hamside histamine (0,05 mg/100 g) kıyasla daha yüksek düzeyde (7,81 mg/100 g) tiramin değeri rapor edilmiştir (Pons-Sánchez-Cascado vd, 2005b). Bu çalışmada da benzer olarak işlenmiş balık ürünlerinde tiramin'in histamin'e kıyasla daha yüksek oranda biriktiği gözlenmiştir. En yüksek tiramin içeren balık ürünleri, 8,5 mg/100 g, 5,27 mg/100 g ve 3,5 mg/100 g değer ile dondurulmuş Atlantik somon, acı biber soslu marine hamsi ve tütsülenmiş-marine uskumru olmuştur. Tiramin genellikle laktik asit bakterileri ve *Enterococcus* üyeleri tarafından üretilmektedir (Suzzi & Gardini, 2003; Bover-Cid vd., 2014). Gıdalarda 10 mg/100 g ve 80 mg/100 g arasındaki tiramin düzeyinin insanlar için toksik olduğu rapor edilmiştir (Ten Brink vd., 1990). Bu çalışmada hiçbir örnekte bu limit değerini aşmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 4. Araştırmada incelenen marine balık ürünlerinin biyojenik amin ve TMA içerikleri (mg/100 g).

	Marine Balık Ürünleri			
	Kurutulmuş Uskumru	Acı Biber Soslu Hamsi	Hamsi	Kırmızı Biber Soslu Hamsi
PUT	6,4±0,2 ^{*c}	15,4±1,1 ^b	2,9±0,0 ^d	27,6±1,8 ^a
KAD	-	11,9±0,7 ^a	1,8±0,2 ^b	12,8±1,0 ^a
SPD	21,7±1,9 ^a	6,4±0,1 ^b	4,1±0,2 ^c	6,6±0,4 ^b
SPN	14,5±1,1 ^a	6,0±0,2 ^{bc}	2,6±0,1 ^d	5,7±0,5 ^b
HİS	0,7±0,7 ^a	0,3±0,0 ^b	-	-
FEN	1±0,1	-	-	-
TRP	0,3±0,0 ^{ab}	-	0,9±0,8 ^a	0,6±0,1 ^{ab}
SER	2,3±0,2 ^c	5,6±0,5 ^a	3,2±0,2 ^b	2,8±0,2 ^{bc}
TİR	1,1±0,1 ^c	5,3±0,9 ^a	0,7±0,1 ^c	1,6±0,1 ^b
DOP	7,8±0,7 ^d	32,2±2,8 ^a	13,6±0,7 ^c	21,1±2,0 ^b
AGM	2,4±0,10 ^{cd}	19,0±0,6 ^a	2,7±0,2 ^c	7,0±0,6 ^b
TMA	18,9±1,0 ^a	16,8±1,5 ^{ab}	15,1±1,4 ^b	21,9±1,2 ^a

*Ortalama değer ± Standart sapma (n=3). –Belirlenemedi, PUT: Putresin, KAD: Kadaverin, SPD: Spermidin, SPN: Spermin, HİS: Histamin, PHEN: 2-feniletilamin, TRP: Triptamin, SER: Serotonin, TİR: Tiramin, TMA: Trimetilamin, DOP: Dopamin, AGM: Agmatin. ^{a-d} Gruplar arasındaki farklı harfler istatistik farklılığı göstermektedir (P<0.05).

Tablo 5. Araştırmada incelenen tütülenmiş ve marine balık ürünlerinin biyojenik amin ve TMA içerikleri (mg/100 g).

	Tütülenmiş ve Marine Balık Ürünleri	
	Hamsi	Uskumru
PUT	10,1±0,7 ^{*a}	4,9±0,4 ^b
KAD	10,6±0,5 ^a	1,0±0,0 ^b
SPD	4,30±0,10 ^b	12,4±0,9 ^a
SPN	3,8±0,2 ^b	12,4±1,3 ^a
HİS	-	-
FEN	-	-
TRP	0,8±0,0 ^b	1,1±0,1 ^a
SER	5,0±0,3 ^a	4,7±0,3 ^a
TİR	1,7±0,1 ^b	3,5±0,1 ^a
DOP	16,5±0,6 ^b	24,0±0,8 ^a
AGM	10,1±0,8 ^a	7,3±0,7 ^a
TMA	10,1±0,7 ^b	16,4±1,3 ^a

*Ortalama değer ± Standart sapma (n=3). –Belirlenemedi.

PUT: putresin, KAD: kadaverin, SPD: spermidin, SPN: spermin, HİS: Histamin, PHEN: 2-feniletilamin, TRP: triptamin, SER: Serotonin, TİR: tiramin, TMA: trimetilamin, DOP: dopamin, AGM: agmatin. ^{a-b} Gruplar arasındaki farklı harfler istatistik farklılığı göstermektedir (P<0.05).

2-feniletilamin incelenen çoğu balık ürününde tespit edilemez iken dondurulmuş Atlantik somon oldukça yüksek düzeyde 2-feniletilamin (21,9 mg/100 g) içermiştir. Benzer olarak triptamin Atlantik somonda en yüksek düzeyde (17,9 mg/100 g) belirlenmiş olup, diğer balık ürünlerinde 1,2 mg/100 g'ın altında kalmıştır. Balık ürünlerinde serotonin birikimi 0,8 mg/100 g (dondurulmuş Alaska mezgiti) ile 10,2 mg/100 g (dondurulmuş Atlantik somon) arasında değişkenlik göstermiştir.

Test edilen balık ürünleri arasında en yüksek düzeyde dopamin içeren balık ürünleri marine acı biber soslu hamsi, tütülenmiş uskumru, dondurulmuş Atlantik somon olmuştur (27-32 mg/100 g). Arjinin dekarboksilaz enzimine sahip organizmalar da, agmatin direk olarak arjininden üretilir ve arjinin dekarboksilaz enzimi aracılığı ile N-karbamoilputresine dönüştürülür (Griswold vd., 2006). Bu çalışmada, marine acı biber soslu hamsi, dondurulmuş Atlantik somon ve tütülenmiş uskumru dışında, balık ürünlerindeki agmatin seviyesi genellikle 10 mg/100 g'ın altında olduğu gözlenmiştir.

Trimetilamin (TMA) deniz ürünlerinin karakteristik balıksı kokusuyla ilişkili güçlü bir uçucu amindir. TMA'nın bozulmuş balıktaki varlığı trimetilamin oksidin bakteriyel yıkımından kaynaklıdır (Huss, 1995). TMA bütün balık ürünlerinde dondurulmuş Alaska mezgitinde 6,6 mg/100 g ile en düşük seviyede iken, diğer balık ürünlerinde 10-22 mg/100 g arasında olmuştur. Connell'e (1990) TMA seviyesinde izin verilen sınırının 35 mg N/100 g'dan düşük olması gerektiğini, ancak bu sınırın türden türe değişebildiğini belirtmiştir.

Biyojenik aminlerin toksikolojik düzeyinin belirlenmesi bireysel özelliklere ve diğer aminlerin varlığına bağlı olduğu için oldukça zordur. Ancak Ladero vd. (2010) 750-900 mg/kg (75-90 mg/100 g) arasında maksimum biyojenik amin düzeyi rapor etmiştir. Kang vd. (2019) Kore'de yaygın olarak tüketilen Japon istavriti, *Konosirus punctatus* ve dil balığının bazı ülkelerde önerilen standart biyojenik amin limitlerini aştığını bildirmişlerdir. Bu çalışmada en düşük dondurulmuş Alaska mezgiti (28,8 mg/100 g) olmak üzere 11 balık örneğinde toplam biyojenik amin değeri 90 mg/100 g'ın altında kalmıştır. Ancak diğer 6 balık ürünlerinde bu limit değeri aşılmıştır. Dondurulmuş Atlantik somon dışındaki (232 mg/100 g) diğer balık örneklerinin toplam biyojenik amin değerleri 105-120 mg/100 g arasında olmuştur.

4. SONUÇ

Su ürünleri gıda zincirinin farklı noktalarında biyojenik amin üreten mikroorganizmalarca kontaminasyona karşı oldukça hassastır. Kalite göstergesi bakımından ticari olarak satışa sunulan balık ürünlerinin biyojenik amin üretiminin izlenmesi gıda güvenliği sağlamak adına önem arz etmektedir. Çalışmada test edilen balık ürünleri Avrupa Birliği tarafından önerilen yasal limitin altında histamin içermiştir. En düşük biyojenik amin içeriğine sahip balık ürünü dondurulmuş Alaska mezgiti, berlam filetosu ve marine hamsi olmuştur. Dondurulmuş Atlantik somon ise en yüksek biyojenik amin içeren balık ürünü olmuştur. Çalışmada incelenen balık ürünlerinin büyük bir çoğunluğunun düşük biyojenik amin içeriğine sahip olması, ürünlerin uygun sanitasyon koşullarında işlenmelerinin önemini vurgulamaktadır.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, teşekkür beyan etmemektedir.

FİNANS

Yazarlar, Finans kaynağı beyan etmemektedir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar çalışmayı etkileyebilecek finansal çıkarlar veya kişisel ilişkiler olmadığını beyan etmektedirler.

YAZAR KATKILARI

Kurgu: GÖ; Metodoloji: SÖ, EK; Deneyin gerçekleştirilmesi: SÖ, GÖ, EK; Veri analizi: SÖ, EK; Makale yazımı: SÖ, GÖ, EK Denetleme: SÖ, GÖ, EK. Tüm yazarlar nihai taslağı onaylamıştır.

ETİK ONAY BEYANI

Bu çalışmada deney hayvanları kullanılmaması nedeniyle Yerel Etik Kurul Onayı alınmamıştır.

VERİ KULLANILABİLİRLİK BEYANI

Bu çalışmada kullanılan veriler makul talep üzerine ilgili yazardan temin edilebilir.

KAYNAKLAR

- Bermúdez, R., Lorenzo, J. M., Fonseca, S., Franco, I., & Carballo, J. (2012). Strains of *Staphylococcus* and *Bacillus* isolated from traditional sausages as producers of biogenic amines. *Frontiers in Microbiology*, 3, 151. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00151>
- Biji, K.B., Ravishankar, C.N., Venkateswarlu, R., Mohan, C.O., & Gopal, T.K.S. (2016). Biogenic amines in seafood. *Journal of Food Science and Technology*, 53(5), 2210–2218. <https://doi.org/10.1007/s13197-016-2224-x>
- Bover-Cid, S., Latorre-Moratalla, M.L., Veciana-Nogués, M.T., & Vidal-Carou, M.C. (2014). Processing contaminants: *Encyclopedia of Food Safety: Elsevier Inc.*, Burlington, MA, USA.
- Bover-Cid, S B., Miguélez-Arrizado, M.J., Becker, B., Holzapfel, W. H., & Vidal-Carou, M.C. (2008). Amino acid decarboxylation by *Lactobacillus curvatus* CTC273 affected by the pH and glucose availability. *Food Microbiology*, 25(2), 269-277. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2007.10.013>
- Bulushi, I. A., Poole, S., Deeth, H. C., & Dykes, G. A. (2009). Biogenic amines in fish: roles in intoxication, spoilage, and nitrosamine formation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 49(4), 369-377. <https://doi.org/10.1080/10408390802067514>

- Buňková, L., Buňka, F., Klčovská, P., Mrkvička, V., Doležalová, M., & Kráčmar, S. (2010). Formation of biogenic amines by Gram-negative bacteria isolated from poultry skin. *Food Chemistry*, 121(1), 203-206. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.012>
- Connell, J.J. (1990). *Methods of Assessing and Selecting for Quality. Control of Fish Quality*. 3rd ed. Oxford: Fishing News Books. pp. 122–150
- Du, W.X., Lin, C.M., Phu, A.T., Cornell, J.A., Marshall, M.R. & Wei, C.I. (2002). Development of biogenic amines in yellow fin tuna (*Thunnus albacares*): Effect of storage and correlation with decarboxylase-positive bacterial flora. *Journal of Food Science*, 67, 292–301. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb11400.x>
- Durak-Dados, A., Michalski, M., & Osek, J. (2020). Histamine and other biogenic amines in food. *Journal of Veterinary Research*, 64(2), 281-288. <https://dx.doi.org/10.2478%2Fjvetres-2020-0029>
- Espalha, C., Fernandes, J., Diniz, M., & Vassilenko, V. (2019). Fast and direct detection of biogenic amines in fish by GC-IMS technology. In *2019 IEEE 6th Portuguese Meeting on Bioengineering (ENBENG)* (pp. 1-4). IEEE. <https://doi.org/10.1109/ENBENG.2019.8692532>
- Food and Drug Administration (FDA). (2001). *Fish and fisheries products hazards and controls guidance*, 3rd edn. US FDA Center for Food Safety and Applied Nutrition, Maryland.
- Gardini, F., Özogul, Y., Suzzi, G., Tabanelli, G., & Özogul, F. (2016). Technological factors affecting biogenic amine content in foods. *Frontiers in Microbiology*, 7, 1218. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01218>
- Griswold, A. R., Jameson-Lee, M., & Burne, R. A. (2006). Regulation and physiologic significance of the agmatine deiminase system of *Streptococcus mutans* UA159. *Journal of Bacteriology*, 188(3), 834-841. <https://doi.org/10.1128/JB.188.3.834-841.2006>
- Houicher, A., Kuley, E., Bendeddouche, B., & Ozogul, F. (2013). Effect of *Mentha spicata* L. and *Artemisia campestris* extracts on the shelf life and quality of vacuum-packed refrigerated sardine (*Sardina pilchardus*) fillets. *Journal of Food Protection*, 76(10), 1719-1725. <https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-13-118>
- Huang, Y. R., Liu, K. J., Hsieh, H. S., Hsieh, C. H., Hwang, D. F., & Tsai, Y. H. (2010). Histamine level and histamine-forming bacteria in dried fish products sold in Penghu Island of Taiwan. *Food Control*, 21(9), 1234-1239. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2010.02.008>
- Huss, H.H. (Ed.). (1995). *Quality and quality changes in fresh fish* (Vol. 348). Rome: FAO.
- Kang, Y.M., Kim, M.J., Park, S.Y., Heu, M.S., & Kim, J.S. (2019). Survey and exposure assessment of biogenic amines in fish species commonly consumed in Korea. *Journal of Food Protection*, 82(1), 151-158. <https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-18-258>
- Kuley, E., Yavuzer, M.N., Yavuzer, E., Durmuş, M., Yazgan, H., Gezginç, Y., & Özogul, F. (2019). Inhibitory effects of safflower and bitter melon extracts on biogenic amine formation by fish spoilage bacteria and food borne pathogens. *Food Bioscience*, 32, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2019.100478>
- Ladero, V., Fernández, M., Cuesta, I., & Alvarez, M.A. (2010). Quantitative detection and identification of tyramine-producing enterococci and lactobacilli in cheese by multiplex qPCR. *Food Microbiology*, 27(7), 933-939. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2010.05.026>
- Lakshmanan, R., Shakila, R.J., & Jeyasekaran, G. (2002). Survival of amine-forming bacteria during the ice storage of fish and shrimp. *Food Microbiology*, 19(6), 617-625. <https://doi.org/10.1006/fmic.2002.0481>
- Lange, J. & Wittmann, C. (2002). Enzyme sensor array for the determination of biogenic amines in food samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372, 276-283. <https://doi.org/10.1007/s00216-001-1130-9>
-

- Muñoz-Esparza, N.C., Latorre-Moratalla, M.L., Comas-Basté, O., Toro-Funes, N., Veciana-Nogués, M. T., & Vidal-Carou, M.C. (2019). Polyamines in food. *Frontiers in Nutrition*, 6, 108. <https://doi.org/10.3389/fnut.2019.00108>
- Özogul, F., Taylor, K. D. A., Quantick, P., & Özogul, Y. (2002). Biogenic amines formation in Atlantic herring (*Clupea harengus*) stored under modified atmosphere packaging using a rapid HPLC method. *International Journal of Food Science & Technology*, 37(5), 515-522. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.2002.00608.x>
- Özogul, Y., & Özogul, F. (2019). Biogenic amines formation, toxicity, regulations in food. In: Biogenic Amines in Food: Analysis, Occurrence and Toxicity Edited by Bahrudin Saad and Rosanna Tofalo, p. 1-17. <https://doi.org/10.1039/9781788015813-00001>
- Pons-Sánchez-Cascado, S., Veciana-Nogués, M.T., Bover-Cid, S., Mariné-Font, A., & Vidal-Carou, M. C. (2005a). Volatile and biogenic amines, microbiological counts, and bacterial amino acid decarboxylase activity throughout the salt-ripening process of anchovies (*Engraulis encrasicolus*). *Journal of Food Protection*, 68, 1683–1689. <https://doi.org/10.4315/0362-028X-68.8.1683>
- Pons-Sánchez-Cascado, S., Vidal Carou, M.C., Mariné-Font, A., & Veciana-Nogués, M.T. (2005b). Influence of the freshness grade of raw fish on the formation of volatile and biogenic amines during the manufacture and storage of vinegar-marinated anchovies. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 53, 8586–8592. <https://doi.org/10.1021/jf050867m>
- Rezaei, M., Montazeri, N., Langrudi, H. E., Mokhayer, B., Parviz, M., & Nazarinia, A. (2007). The biogenic amines and bacterial changes of farmed rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) stored in ice. *Food Chemistry*, 103(1), 150-154. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.05.066>
- Rodtong, S., Nawong, S. and Yongsawatdigul, J., (2005). Histamine accumulation and histamine-forming bacteria in Indian anchovy (*Stolephorus indicus*). *Food Microbiology*, 22, 475–482. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2004.08.009>
- Rossano, R., Mastrangelo, L., Ungaro, N. & Riccio, P. (2006). Influence of storage temperature and freezing time on histamine level in the European anchovy *Engraulis encrasicolus* (L., 1758): a study by capillary electrophoresis. *Journal Chromatography Bulletin*, 830, 161–164. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2005.10.026>
- Sedaghati, M., & Mooraki, N. (2019). Biogenic amines in sea products. *Journal of Survey in Fisheries Sciences*, 6(1), 1-8.
- Santos, M. H. S. (1996). Biogenic amines: Their importance in foods. *International Journal of Food Microbiology*, 29(2-3), 213-231. [https://doi.org/10.1016/0168-1605\(95\)00032-1](https://doi.org/10.1016/0168-1605(95)00032-1)
- Suzzi, G., & Gardini, F. (2003). Biogenic amines in dry fermented sausages. *International Journal of Food Microbiology*, 88(1), 41-54. [https://doi.org/10.1016/S0168-1605\(03\)00080-1](https://doi.org/10.1016/S0168-1605(03)00080-1)
- Takahashi, H., Kimura, B., Yoshikawa, M., & Fujii, T. (2003). Cloning and sequencing of the histidine decarboxylase genes of Gram-negative, histamine-producing bacteria and their application in detection and identification of these organisms in fish. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(5), 2568-2579. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.5.2568-2579.2003>
- Taylor, S.L. (1986) Histamine food poisoning: Toxicology and clinical aspects. *Critical Review of Toxicology*, 17, 91-128. <https://doi.org/10.3109/10408448609023767>
- Ten Brink, B., Damirik, C., Joosten, H.M.L.J., & HuisIn't Veld, H.J. (1990). Occurrence and formation of biologically active amines in foods. *International Journal of Food Microbiology*, 11(1), 73-84. [https://doi.org/10.1016/0168-1605\(90\)90040-C](https://doi.org/10.1016/0168-1605(90)90040-C)
- Visciano, P., Schirone, M., Tofalo, R., & Suzzi, G. (2012). Biogenic amines in raw and processed seafood. *Frontiers in Microbiology*, 3, 188. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00188>
-

- Weremfo, A., Eduafo, M. K., Gyimah, H. A., & Abassah-Oppong, S. (2020). Monitoring the levels of biogenic amines in canned fish products marketed in Ghana. *Journal of Food Quality*, 2020, 1-6. <https://doi.org/10.1155/2020/2684235>
- Zarei, M., Najafzadeh, H., Enayati, A., & Pashmforoush, M. (2011). Biogenic amines content of canned tuna fish marketed in Iran. *American-Eurasian Journal of Toxicological Sciences*, 3(3), 190-193.
-