

Satışa Sunulan Bazı Su Ürünlerinin Biyojen Amin Düzeylerinin Araştırılması*

Aynur KARSANDI, Şengül BİLGİN**

Süleyman Demirel Üniversitesi, Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi, Su Ürünleri Avlama ve İşleme Teknolojisi Bölümü, Isparta

Geliş : 17.03.2016

Kabul : 21.04.2016

Araştırma Makalesi / Research Article

**Sorumlu Yazar: sengulbilgin@sdu.edu.tr

Basılı ISSN: 1300 – 4891 E.Dergi ISSN: 1308 - 7517

Özet

Bu çalışmada satışa sunulan bazı su ürünlerinin biyojen amin düzeylerinin belirlenmesi amacıyla donmuş hamsi, taze palamut, donmuş halka palamut, ton balığı konservesi, sardalya konservesi, konserve limon soslu uskumru, sade uskumru konservesi, taze levrek, taze uskumru ve soslu çipura filetoları materyal olarak seçilmiştir. Bu ürünler Isparta ilinde bulunan süper market ve taze olarak satış yapan balıkçılardan temin edilmiştir. Örnekler, biyojen amin analizleri yapılmak üzere Çukurova Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi İşleme Teknolojisi ve Analitik Kimya laboratuvarlarına gönderilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre taze balık örneklerinde biyojen amin oluşumu daha düşük seviyelerde iken konserve balık türlerinde bu oranın daha yüksek olduğu belirlenmiştir. TMA değeri sade uskumru konservesinde çok yüksek bulunmuştur. En yüksek histamin seviyesinin sardalya konservesinde (8.16 ± 0.39 mg/100g) bulunduğu görülmüştür. Amonyumun gruplar arasındaki değişimi önemli bulunmuştur ($P < 0.05$). Putresinin sardalya konservesinde en yüksek değere ulaştığı belirlenmiştir. Sonuç olarak tüm biyojen amin değerlerinin gruplara göre değişimleri önemli ($P < 0,05$) bulunmuştur. Belirlenen biyojen amin seviyelerine bakıldığında örneklerin çoğunda insan sağlığı için risk oluşturabilecek bir seviyeye rastlanmamıştır.

Anahtar kelimeler: Su ürünleri, biyojenik aminler, histamin

Investigation of The Biogenic Amine Concentrations In Some Seafood For Sale

Abstract

Some seafood (frozen anchovy, fresh bonito, frozen bonito ring, canned tuna, canned sardines, canned mackerel with lemon sauce, pure canned mackerel, fresh sea bass, fresh mackerel, sauced bream fillets) were selected to determine the level of biogenic amines. These products were supplied from supermarkets and fishmongers in Isparta. The samples were sent for biogenic amine analysis to Faculty of Fisheries, Seafood Processing Technology and Analytical Chemistry laboratories of Çukurova University. According to the results of this study, biogenic amine level was lower in fresh fish products than those in canned fish. TMA value was found to be very high in plain canned mackerel sample. The highest histamine level was detected in the canned sardines samples (8.16 ± 0.39 mg $100g^{-1}$). The changes of amonium levels among the groups between the groups was significant ($P < 0.05$). It was determined that putrescine level was the highest in the canned sardine. As a result, of the biogenic amine levels were found to be significant ($P < 0.05$) and their levels do not pose a risk to human health according to the results of this study.

Key words: Seafood, biogenic amines, histamin

*Bu çalışma yüksek lisans tezinden özetlenmiştir.

GİRİŞ

Su ürünleri tüketiminin insan sağlığı açısından birçok faydası bulunmakla birlikte, balık kasının bağ doku yapısının zayıf olması, yüksek enzim aktivitesi, pH değeri ve su

içeriğinin yüksek olması bu gıdaları hassas kılmaktadır. Balık kalitesinin, balığın türü, avlamanın yapıldığı bölge, uygulanan avlama teknikleri, teknede yapılan işlemler, uygulanan prosesler gibi nedenlerle etkilenebileceği belirtilmektedir (Serdaroğlu ve Deniz, 2001). Bunların yanısıra yassı balıkların silindirik balıklara, yağlı balıkların yağların daha hızlı okside olması sebebiyle yağsız balıklara ve yakalandığı anda tok olanların aç olanlara göre çok daha çabuk bozulmaya uğradığı bildirilmiştir (Stammen vd., 1990).

Yapılan bir çalışmada balıklardaki duyuşal, mikrobiyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle saptanabilen kalite değişimlerine yol açan faktörler, endojen (balık dokusu enzimleri) ve eksojen (çevre etkileri, mikroorganizmalar) olarak gruplandırılmıştır (Varlık, 1994). Hisar vd., (2004) balıklardaki mikrobiyolojik bozulmaların çok önemli olduğunu vurgulamış ve bu bozulmaların farklı şekillerde meydana gelebildiğini dile getirmiştir. Balığın canlı iken kas dokusunun steril durumda olduğu, avlamadan sonra, mikroorganizmalar ve enzimlerin serbest hale geçerek kas içine yayıldığı, kas dokusundaki mikroorganizma sayısının başlangıçta yavaş olup daha sonraları hızla arttığı ve bu gelişmenin balığın lezzet, koku ve tekstüründe değişiklikler yaparak bozulmaya neden olacağı vurgulanmıştır.

Balıklarda bulunan aminoasitlerin enzimatik dekarboksilasyonu ile bir çok aminli bileşikler oluşur. Dekarboksilaz enzimi için gerekli olan substrat serbest aminoasitlerdir. Bu nedenle balığın bozulması veya ayrışması süresince, bakteriyel üretim, aminoasit dekarboksilasyon faaliyeti ve proteoliz aktivitesinden dolayı amino asitler serbest kalır ve biyojenik aminler üretilir. Putresin, spermidin ve spermin hayvan ve bitkilerde sürekli bulunabilirken putresin ve spermidin çoğu bakteride az bulunur. Biyojen aminler amino asitlerin dekarboksilasyonu ile bakterilerin faaliyeti sonucu üretildiğinde biyojenik olarak isimlendirilirler. Bitkisel kökenli gıdalarda aminler normal yapılı bileşikler olarak görülmesine rağmen diğer gıdalarda bulunanların genelde depolama, olgunlaşma esnasında mikrobiyolojik aktiviteyle meydana geldiği bildirilmiştir (Vatansever, 2004).

Biyojen aminlerin isimlendirilmesinde, oluştuğu amino asitin adından faydalanılır. Örneğin histidinden histamin, tirosinden tiramin, ornitinden kadaverin, triptofandan triptamin oluşur. Serotonin, histamin ve tiramin gibi bazı “biyojenik” aminler insanlarda ve hayvanlarda birçok fizyolojik olayda etkili iken putresin, spermin ve spermidinin bitkilerde hücre bölünmesinde işlevleri vardır. Gıdalarda bulunanlar ise gıdaların bozulması ile ilgilidir (Uylaşer ve Konak, 2004).

Biyojen aminlerle ilgili insanlarda oluşan sağlık problemi genellikle histaminden kaynaklanan zehirlenme olaylarıdır. Mlcnervey vd., (1996)’in yapmış olduğu bir çalışmaya göre histamin zehirlenmesi de denilen Scombroid balık zehirlenmesinin genel olarak kas dokularında, bol miktarda histidin içeren *Scombridae* ve *Scomberosocidae* familyalarına ait bazı koyu renkli ete sahip balık türlerinin tüketimi ile ilişkili olan zehirlenme olarak bilinmektedir.

Histamin zehirlenmesi yüksek miktarda histamin içeren taze, donmuş veya konserve balıkların tüketimi sonucu ortaya çıkmaktadır (Çaklı ve Kışla 2003). Bugüne kadar yapılan birçok çalışmada histamin oluşumun daha çok hamsi, uskumru, somon, ton balığı gibi kırmızı etli (koyu etli) ve yağlı balıklarda ortaya çıktığı ve mezzit, kalkan gibi beyaz etli balıkların etlerinde histidin varlığına rastlanmadığı için bu balıklar ne kadar kötü koşullarda saklanacak olursa olsun histamin oluşumuna rastlanmayacağı bildirilmektedir (Köse, 1995).

Besleyici özellikleri nedeniyle insan beslenmesinde oldukça önemi olan su ürünleri taşıma, işleme, depolama sırasında kısacası avlandığı andan itibaren tüketici aşamasına kadar olan her aşamada soğukta muhafaza gerektiren hassas gıdalardır. Biyojen aminler bozulma sırasında oluşabilmekte ve bazen zehirlenme olaylarına zemin hazırlamaktadır. Balık ve balık ürünlerindeki biyojenik amin konsantrasyonu, insan sağlığı ve ürün kalitesini etkilediğinden dolayı bu değerlerin tespiti büyük bir önem arz etmektedir. Isparta ilinde bu konuyla ilgili henüz bir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmada satışa sunulan taze ve tüketime hazır bazı balıklardaki biyojen amin miktarlarının tespiti, insan sağlığı açısından risk oluşturup oluşturmadığının araştırılması hedeflenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

Araştırmada materyal olarak farklı marketlerden alınan donmuş hamsi (A), taze palamut (B), donmuş halka palamut (C), ton balığı konservesi (D), sardalya konservesi (E), konserve limon soslu uskumru (F), uskumru konserve sade (G), taze levrek (S), taze uskumru (M), soslu çipura filetoları (K) Isparta ilinde bulunan süper market ve taze satış yapan balıkçılardan temin edilmiştir. Tüm balık örnekleri soğuk zincir kuralına uyularak Süleyman Demirel Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi Gıda laboratuvarına getirilip iç organları kontaminasyona izin verilmeden temizlenmiştir. Her bir gruptan 5 örnek (her biri 30g) hazırlanarak paketlenmiştir. Temin edilen materyaller mikrobiyal bir degradasyona uğramadan -18 ± 1 derecede çalışan derin dondurucuya konmuştur. Elde edilen bu örnekler biyojen amin analizleri yapılmak üzere Çukurova Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi İşleme Teknolojisi ve Analitik Kimya laboratuvarlarına soğuk zincir uygulanarak strafor kutu içerisinde gönderilmiştir.

Biyojen Amin Analizi İçin Örneğin Ekstrakte Edilmesi

Balık etindeki biyojen amin üretimi, Özoğul vd., (2002) tarafından geliştirilen hızlı bir HPLC metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 5g balık kası alınarak 250 ml'lik ultraturax tüplerine aktarılmıştır. Örnekler sonrasında 20 ml % 6'lık TCA ile 2 dk Ultra-Turax (T 25 basic IKA-WERKE, Staufen, Germany) kullanılarak homojenize edilerek, Whatman No. 1 filtre kağıdı (Maidenstone, UK) ile filtre edilmiştir. Elde edilen solüsyon distile su ile 50 ml'ye tamamlanarak türevlendirme işlemine kadar derin dondurucuda ($-18\pm 1^{\circ}\text{C}$) muhafaza edilmiştir. Çalışmada kullanılan bütün biyojen amin standartları Sigma–Aldrich (Munich, Germany)'den sağlanmıştır. 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 çözdürülmüştür. Her bir amin için serbest bazın son konsantrasyonu 10 mg/ml olmuştur.

Balık Örneklerinin ve Standart Amin Solüsyonlarının Türevlendirme Prosedürü

Türevlendirme maddesi olarak benzoil klorid kullanılmıştır. Standart amin solüsyonunu türevlendirmek için, her bir serbest baz standart solüsyonundan (10

mg/ml) 50 µl, (ekstrakte balık örneği için ise 2 ml) alınmıştır. Örnek üzerine 1 ml 2 M sodyum hidroksid ve 20 µl benzoil klorid (%2) eklendikten sonra 1 dk vortekste karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı 40 dk oda sıcaklığında ($24\pm 1^{\circ}\text{C}$) bırakılmıştır. Benzolasyon işlemi 2 ml doymuş sodyum hidroksit eki ile durdurularak, solüsyon iki kez 2 ml dietil eter ile ekstrakte edilmiştir. Karıştırma işleminden sonra üst organik faz temiz tüp içerisine alınarak azotta uçurulmuştur. Tüp içerisinde bulunan kalıntılar 1 ml asetonitrilde çözdürülerek, 1 µl örnek HPLC'e enjekte edilmiştir.

Kromatografik Koşullar

Kromatografik ayırma asetonitril (çözücü A) ve HPLC ultra saf su (çözücü B) ile sürekli gradyanlı bir elüsyon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayırma işlemi % 40 asetonitril ile başlamış ve daha sonra 20 dk içinde % 60' a kadar artırılmıştır. Toplam ayırma 20 dakika sürmüştür ve gradiyent tam ayrılma sağlamak için 25 dk süreyle çalıştırılmıştır. Biyojen amin ayırım işlemi gerçekleştikten sonra başlangıç koşula dönmek için program 1 dk almaktadır. Enjeksiyon seviyesi 10 µl olmuştur ve 254 nm'de okuma yapılmıştır (dalga boyu aralığı 220-400 nm). Biyojen amin analizi için bir SPD-M20A diode array dedektör, iki kanallı gradient pompa (Shimadzu LC-10AT), autosampler (SIL 20AC), kolon fırını (CTO- 20AC), FCV-11AL dalga birimli CBM-20A (communication bus module)'ya sahip Shimadzu Prominence HPLC cihazı (Kyoto, Japan) kullanılmıştır. Biyojen amin analizi için ters-fazlı Spherisorb 5 Si C18 pH-St, 250X4.6 mm kolon (Phenomenex, Macclesfield, Cheshire, UK) kullanılmıştır.

Taze ve işlenmiş balık örneklerinin biyojen amin miktarları, 0,05 önem derecesinde One-way Anova (Duncan) testi ile istatistiki olarak karşılaştırılmıştır (n:5).

BULGULAR ve TARTIŞMA

Yapılan çalışma sonucunda balık türlerinde bulunan biyojen amin konsantrasyonları Tablo 1'de verilmiştir. Sonuçlara göre amonyum içeriği bakımından en yüksek değer ($123,75\pm 0,63\text{mg}/100\text{g}$) sade uskumru konservesinde (G), en düşük değer ($16,18\pm 0,41\text{mg}/100\text{g}$) taze palamutta (B) tespit edilmiştir. Amonyumun gruplar arasındaki değişimi önemli ($P<0,05$) bulunmuştur (Tablo 1). Bu biyojen aminle ilgili herhangi bir limit değer bildirilmemiştir. Putresin biyojen amininin sardalya konservesinde (E) en yüksek değere ($74,76\pm 0,68\text{ mg}/100\text{g}$) ulaştığı belirlenmiş olup gruplar arasında önemli ($P<0,05$) bir değişim göstermiştir. Özoğul vd., (2006) buzda depolanan Avrupa yılan balığının kalite değerlendirmesi üzerine yaptıkları bir çalışmada depolama süresine bağlı olarak 1.gün putresin seviyesini $0,86\pm 0,17\text{ mg}/100\text{g}$, 19. gün ise $5,48\pm 1,10\text{ mg}/100\text{g}$ olarak ölçmüşlerdir. Buzsuz ortamda depolama yapıldığında aynı örnekte 1.gün $1,18\pm 0,15$ olarak ölçülen değer 12. gün sonunda $13,7\pm 3,11\text{ mg}/100\text{g}$ 'a ulaştığını görmüşlerdir. İki çalışma karşılaştırıldığında sardalya konservesi (E) örneğindeki putresin seviyesinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Çalışmada taze, donmuş ve konserve örnekler arasında en düşük putresin değeri ton balığı konservesinde (D), en yüksek sardalya konservesinde (E) tespit edilmiştir. Değerler arasındaki fark oldukça büyüktür. Çünkü her bir materyal satış reyonlarından alınmış olup herbirinin raf ömrü birbirinden farklıdır.

Tablo 1. Balık örneklerinde ölçülen biyojen amin seviyeleri (mg/100g)

	A	B	C	D	E	F	G	S	K	M
AMN	33,59±1,64 ^{ef}	16,18±0,41 ^h	36,01±0,74 ^e	42,59±0,78 ^d	69,32±1,40 ^c	82,31±0,97 ^b	123,75±0,63 ^a	33,16±0,34 ^f	34,14±0,57 ^{ef}	2071±0,30 ^g
PUT	16,32±0,55 ^b	5,76±0,41 ^{ef}	11,35±0,11 ^c	2,97±0,21 ^g	74,76±0,68 ^a	9,63±0,17 ^d	6,15±0,33 ^e	4,99±0,20 ^f	9,38±0,39 ^d	3,08±0,27 ^g
CAD	3,33±0,18 ^f	4,88±0,23 ^e	4,47±0,17 ^e	6,66±0,27 ^{cd}	6,74±0,18 ^c	4,36±0,12 ^e	7,39±0,16 ^b	9,56±0,16 ^a	6,10±0,29 ^d	3,42±0,15 ^f
SPD	32,25±0,82 ^c	20,45±0,49 ^d	34,78±0,68 ^b	31,24±0,53 ^c	50,81±0,63 ^a	18,63±0,35 ^d	19,88±0,76 ^d	20,49±0,70 ^d	32,13±0,59 ^c	12,79±0,58 ^e
TYRP	3,84±0,19 ^d	2,08±0,09 ^{ef}	4,53±0,13 ^{bc}	2,62±0,10 ^{de}	5,93±0,12 ^{ab}	6,22±0,22 ^a	3,36±0,10 ^{cde}	5,58±1,39 ^{ab}	1,13±0,46 ^{fg}	-
2-FNL	1,66±0,10 ^{bc}	3,45±0,15 ^a	1,22±0,74 ^c	0,24±0,24 ^d	2,33±0,16 ^b	-	-	-	-	-
SPR	3,88±0,25 ^d	11,38±0,44 ^{bcd}	33,86±0,97 ^a	14,10±7,51 ^{bc}	18,25±0,43 ^b	7,35±0,21 ^{cd}	4,61±0,05 ^d	9,45±0,17 ^{cd}	16,94±0,56 ^b	8,78±0,16 ^{cd}
HIS	-	0,36±0,14 ^{de}	-	0,25±0,15 ^{de}	8,16±0,39 ^a	1,47±0,08 ^b	1,12±0,07 ^{bc}	0,47±0,29 ^{de}	0,78±0,32 ^{cd}	-
SER	1,97±0,03 ^{fg}	1,86±0,33 ^{fg}	2,87±0,25 ^e	2,43±0,11 ^{ef}	8,13±0,23 ^a	2,82±0,05 ^e	5,13±0,31 ^c	6,96±0,28 ^b	4,29±0,06 ^d	1,36±0,09 ^g
TYR	0,51±0,04 ^{bc}	0,06±0,06 ^c	0,07±0,07 ^c	0,26±0,16 ^c	1,34±0,05 ^a	1,00±0,61 ^{ab}	0,37±0,02 ^{bc}	-	0,55±0,14 ^{bc}	-
TMA	3,14±0,32 ^h	7,66±0,41 ^f	4,51±0,11 ^h	6,03±0,28 ^g	36,49±0,69 ^b	16,87±0,53 ^d	123,05±1,00 ^a	35,20±0,34 ^b	21,24±0,41 ^c	11,10±0,27 ^e
DOP	15,51±0,34 ^a	10,68±2,36 ^{bc}	11,29±0,66 ^b	6,75±0,22 ^{de}	2,03±0,84 ^f	9,32±0,17 ^{bcd}	8,58±0,46 ^{cde}	5,94±0,31 ^e	7,90±0,20 ^{de}	2,22±0,06 ^f
AGM	6,87±0,21 ^d	7,81±0,34 ^c	15,44±0,35 ^a	4,22±0,14 ^e	2,83±0,07 ^f	9,30±0,37 ^b	7,53±0,14 ^{cd}	7,63±0,18 ^c	7,29±0,23 ^{cd}	4,56±0,07 ^e

(-): Tespit edilemedi.

a-g; Bir kritere ait sütundaki farklı harfler, istatistiksel olarak ortalamalar arasındaki önemli farklılıkları göstermektedir (P<0.05).

Her bir değer, beş tekrarlı 10 Balık türünün (n = 5) ortalamasıdır.

Standart hata (±SH). HIS, histamin; PUT, putresin; CAD, kadaverin; SPD, spermidin; SPR, spermin; AGM, agmatin; TYR, tramin; TRYP, triptamin; 2- FNL, 2-feniletamin; TMA, trimetilamin; AMN, Amonium; DOP, dopamin

Kadaverin $3,33\pm 0,18$ – $9,56\pm 0,16$ mg/100g, spermidin $12,79\pm 0,58$ – $50,81\pm 0,63$ mg/100g aralığında tespit edilmiştir. Triptamin limon soslu uskumru konservesinde (F) en yüksek değerine ulaşmıştır. İncelenen tüm balık örnekleri içerisinde en yüksek pütresin, spermidin, histamin, serotonin ve tiramin değerleri sardalya konservesinde (E) tespit edilmiştir (Tablo 1). Tüm biyojen amin değerlerinin gruplara göre değişimleri önemli ($P<0,05$) bulunmuştur.

Feniletılamin 5 örnekte (soslu ve sade uskumru konserve, taze uskumru ve taze levrek, soslu çipura fileto) tespit edilememiştir. En yüksek feniletılamin $3,45\pm 0,15$ mg/100g değer ile taze palamutta (B) belirlenmiştir (Tablo 1). Toksikasyonun başladığı eşik değerleri feniletılamin için 30 mg/kg (30mg/1000g) gıda olarak bildirilmektedir (Alper ve Temiz, 2001). Buna göre taze palamutun feniletılamin değeri bakımından sınır değeri biraz geçtiği diğer örnekler için herhangi bir riskin olmadığı sonucu elde edilmiştir.

Yapılan çalışmada örneklerden donmuş hamsi (A), donmuş halka palamut (C) ve taze uskumruda (M) histamin konsantrasyonuna hiç rastlanmazken en yüksek histamin seviyesi $8,16\pm 0,39$ mg/100g ortalama değer ile sardalya konservesinde (E) görülmektedir (Tablo 1). Histamin gıda zehirlenmesi açısından önemli bir biyojen amindir. Bununla ilgili farklı limit değerler bildirilmiştir. 5mg/100g histamin değeri için güvenli, 5-20mg/100g muhtemel toksik, 20-100mg/100g büyük olasılıkla toksik ve >100 mg/100 g toksik olarak belirtilmiştir. AB histamin için limit değeri 10mg/100g olarak bildirirken FDA bu değeri (5mg/100g) olarak rapor etmiştir (Özoğul vd., 2004). FDA limitlerine göre sardalya konservesinde (E) elde edilen Histamin içeriğinin limit değeri aştığı görülmektedir (Tablo 1). Başka bir çalışmada limit değerin 10-100mg/100g aralığında olabileceği bildirilmiştir (Alper ve Temiz, 2001). Buna göre ve AB limit değerlerine göre, genel olarak histamin içeriği bakımından çalışılan tüm balık örneklerinde riskin sözkonusu olmadığı anlaşılmaktadır.

Ökten, (2007) yapmış olduğu bir çalışmada gıdalarda, histamin dışında diğer biyojen aminler için belirlenmiş yasal limit değerler bulunmadığını fakat birkaç ülkede, sadece balık ve balık ürünlerinde histamin için yasal değerler mevcut olduğunu bildirmiştir. Ayrıca A.B.D.'nde, yine histamin için son düzenlemelere göre, ton balığı ve bununla ilişkili türlerde izin verilen maksimum doz 0,5 mg/100g olduğu bildirilmektedir. Ülkemizde ise Gıda Kodeksi'ne göre, histamin miktarının balıklarda 20 mg/100g'ı aşmaması gerektiği bilinmektedir (Ökten, 2007).

Balık konservelerinde histamin ve pH düzeylerinin belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada ton, uskumru ve sardalya olmak üzere üç farklı balık çeşidine ait toplamda 28 örnek incelenmiş olup ortalama histamin değerleri $27,05\pm 12,32$ olarak tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda belirlenen histamin düzeylerinin toksik düzey olarak kabul edilen 50 mg/100 g'dan daha düşük olduğu bildirilmiştir (Duyar ve Ekici, 2011).

Zare vd. (2015)'nin yaptıkları çalışmada bazı su ürünlerindeki üronik asidin, histamin toksisitesi üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışma için temin edilen tuzlanmış balık, tuzlanmış karides ve ezme karides örneklerindeki histamin içeriği sırasıyla, $1,42\pm 1,10$, $3,66\pm 2,25$ ve $0,696\pm 1,87$ mg/100g olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre pH'nın histamin oluşumu üzerinde fazla bir etki göstermediği bildirilmektedir.

Ababouch vd. (1996) Fas'ta ticari olarak işlenmiş çeşitli balık türlerinin histamin düzeylerini belirlemek üzere yaptıkları çalışmada yüksek düzeyde histamin konsantrasyonlarına rastlamışlar ve bunun balığın uygun olmayan koşullarda işlenme

ve depolanmasından kaynaklanmış olabileceğini belirtmişlerdir. Alper ve Temiz, (2001) balıklarda özellikle histamin oluşumuna rastlandığını, ısıya dirençli oluşu nedeniyle taze balık yanında balık konservelerinde de bulunabildiğini, konserve balıklarda toksik etki oluşturacak miktarlarda histamin bulunmasının, hammadde olarak hijyenik kalitesi düşük balık kullanılması veya taze balığın uygun olmayan koşullarda bekletilmesi ve/veya yanlış işlem görmesi nedenleriyle meydana geldiğini, konserve balıklarda histamin miktarlarının, işlem aşamalarından, sterilizasyon öncesi depolamadan ve hijyenik koşullardan etkilendiğini ifade etmişlerdir.

Ababouch vd. (1996) bir kısmını buzda, bir kısmını oda sıcaklığında depoladıkları sardalya örneklerinde oda sıcaklığında 24 saat muhafaza edildikten sonra histamin seviyesinin 2350 ppm'e (1 ppm = 0,1 mg/100g) ulaşırken, buzda depolanan örneklerdeki histamin seviyelerinin bu düzeye 8 gün sonra ulaşıldığını bildirmişlerdir.

Spermin $3,88 \pm 0,25 - 33,86 \pm 0,97$ mg/100g aralığında belirlenmiştir. Tiramin taze levrek (S) ve taze uskumru (M) örneklerinde tespit edilememiştir. Tiramin için eşik değer 100-800mg/100g olarak bildirilmiştir (Özoğul vd., 2004). Çalışmada elde edilen tiramin değerleri eşik değerinin çok altında bulunmuştur. Serotonin biyojen amini $1,36 \pm 0,09 - 8,13 \pm 0,23$ aralığında belirlenmiş olup en yüksek değer sardalya konservesinde (E) belirlenmiştir.

Tüm balık örneklerinde TMA içeriği yüksek düzeylerde tespit edilmiştir. TMA değeri sade uskumru konserve (G) örneğinde aşırı yüksek oranda tespit edildiği için bu örneğin tüketilebilirliği açısından risk oluşturmaktadır. Aynı örneğin amonyum içeriği de TMA'ya paralel bir şekilde en yüksek oranda belirlenmiştir. Sardalya konservesi (E) ve taze levrek (S) örneklerinde de TMA diğerlerine göre yüksek bulunmuştur. Özoğul vd., (2011) iki farklı bitki ekstraktı uygulamasının sardalya filetoalarında biyojen amin oluşumuna etkisini araştırdıkları çalışmalarında TMA içeriğinin kontrol grubunda buzdolabı koşullarında depolamanın 10. gününden itibaren artış gösterdiğini 20. günde $33,04 \text{mg}/100\text{g}$ 'a ulaştığını tespit etmişlerdir. Taze sardalya filetosundaki bu TMA değerine karşılık bu çalışmada 2 örnekte (sardalya konserve, taze levrek) yakın değerler elde edilmiştir. Ancak sade uskumru konservesinde (G) bu değerlerin çok üzerinde TMA'ya rastlanılmıştır.

Dopamin düzeyi en yüksek oranda ($15,51 \pm 0,34$ mg /100g) donmuş hamside (A), agmatin düzeyi en yüksek değerde ($15,44 \pm 0,35 \text{mg}/100\text{g}$) donmuş palamut örneklerinde (C) saptanmıştır (Tablo 1). Yapılan bir çalışmada 0, 3, 5 ve 15°C 'de depolanan mürekkep balığı kaslarındaki agmatin, depolamanın ilk evrelerinde düşük seviyelerde gözlenmiştir. Fakat agmatin konsantrasyonu depolama süresiyle ilişkili olarak artmıştır. Bu değer bozulma evresinin başlangıcında $30 \text{mg}/100\text{g}$ 'a, bozulma evresinin ilerlemesiyle $40 \text{mg}/100\text{g}$ 'a ulaşmıştır (Özoğul vd., 2004). Bu çalışma sonuçları ile Isparta'daki su ürünlerinin agmatin sonuçları farklılık göstermiş, daha düşük değerler sergilediği görülmüştür.

Yapılan çalışmalar düşük sıcaklıkta depolanan su ürünlerinde biyojen amin oluşum riskinin az olduğunu göstermektedir. Öksüztepe ve Beyazgül, (2015) yapmış oldukları bir çalışmada akıllı ambalajlama sistemleri ve bu sistemlerin gıdalardaki biyojen amin oluşumu üzerindeki etkisini ve gıda güvenliği açısından sağlayabileceği faydaları araştırmışlardır. Yapılan araştırma sonucunda gıda ürünlerinin üretimden tüketime kadar olan tüm aşamalarında gerekli kontrol önlemlerinin alınmasının, hem tüketicilerin sağlığının korunması hem de ekonomik kayıpların önüne geçilmesinin sağlanabilmesi için akıllı ambalajlama teknolojisinin büyük bir önem arz ettiğini

vurgulamışlardır. Ayrıca akıllı ambalajlama sistemlerinin mikrobiyolojik bozulmaların ve toksik maddelerin hızlı ve etkin bir şekilde tespit edilebilmesi ve bu sayede bu ürünlerin tüketiminin önlenmesinin sağlanabileceğini bildirmişlerdir.

Avrupa ülkelerinde en popüler gıda olan su ürünlerinin tazeliği, hem üreticiler hem de tüketiciler açısından oldukça önem arz etmektedir. Bu nedenle sürekli olarak sektörün isteklerine cevap verecek daha hızlı ve daha yüksek standartlara sahip kalite kontrol yöntemlerinin geliştirilmesine çalışılmaktadır (Oğur, 2015).

Sonuç olarak yapılan çalışmada tüm elde edilen biyojen amin sonuçları değerlendirildiğinde TMA değeri açısından sade uskumru konservesinin (G) riskli olduğu, bunun yanı sıra sardalya konservesi ve taze levreğin yüksek değerler sergilediği, histaminin 3 örnekte (donmuş hamsi-A, donmuş palamut-C ve taze uskumru-M) tespit edilmediği, sardalya konservesinde (E) FDA'nın bildirdiği limit değerini aştığı (8,16mg/100g) ancak bu değer AB ve ülkemiz için verilen limitler dahilinde kaldığı dolayısıyla da histamin değeri bakımından herhangi bir riskin söz konusu olmadığı sonucu elde edilmiştir. Balık ve balık ürünlerinde bakteriyel faaliyet sonucu üretilen histamin, agmatin, putresini tyramin, kadeverin gibi biyojen aminlerin yüksek dozları tüketici açısından risk oluşturmaktadır. Bu nedenle balık ve ürünlerinin hazırlanması, taşınması işlenmesi aşamalarında bakteriyel faaliyetin minimuma indirilebilmesi için soğuk zincir uygulayarak hijyenik ortamda üretim yapılması önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Ababouch, L., H., Souibri, L., Rhaliby, K., Ouahdi, O., Battal M., Busta, F. 1996. Quality Changes in Sardines (*Sardina pilchardus*) Stored in Ice and at Ambient Temperature. Food Microbiology, 13, 123–132.
- Alper, N., Temiz, A. 2001. Gıdalardaki Biyojen Aminler ve Önemi. Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 58(2), 71- 80.
- Çaklı, Ş., Kışla, D., 2003. Su Ürünlerinde Mikrobiyal Kökenli Bozulmalar ve Önleme Yöntemleri, E.Ü. Su Ürünleri Dergisi, 20,(1-2), 239 – 245.
- Duyar, H.A., Ekici, K. 2011. Balık Konservelerinde Histamin ve pH Düzeylerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Çalışma. YYU Veteriner Fakültesi Dergisi, 22 (2), 71 – 74.
- Hisar, A.Ş., Hisar O., Yanık, T. 2004. Balıklarda Mikrobiyolojik, Enzimatik ve Kimyasal Bozulmalar. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 35 (3-4), 261-265.
- Köse, S. 1995. Su Ürünlerinden Kaynaklanan Histamin Zehirlenmesi ve Önemi, Doğu Anadolu Bölgesi II. Su Ürünleri Sempozyumu, Erzurum.
- Mlcnervey, J.M.D., Sahgal-Punnet, M.D., Vogel-Mitchel, M.D., Rahn-Elsa, M.D., Jones-Ernesto, MD. 1996. Scombroid Poisoning. Annals of Emergency Medicine, 28(2), 235-238 .
- Oğur, S. 2015. Su Ürünleri Kalitesinin Değerlendirilmesinde Koku Algılama Sensörlerinin Geliştirilmesi ve Uygulamaları, Journal of Food and Health Science, 1(1), 1-11.
- Öksüztepe, G., Beyazgül, P. 2015. Akıllı Ambalajlama Sistemleri ve Gıda Güvenliği. Fırat Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Veteriner Dergisi, 29 (1), 67–74.
- Ökten, B. 2007. İthal Edilen Ton Balıklarının Histamin, Ağır Metal İçerikleri ve Mikrobiyolojik Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Rapor no: 0058374
- Özoğul, F., Taylor, K.D.A., Quantick, P., Özoğul, 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 and Technology, 37(5), 515–522.

- Özoğul, F., Küley E., Özoğul Y. 2004. Balık ve Balık Ürünlerinde Oluşan Biyojenik Aminler, E.Ü. Su Ürünleri Dergisi, 21(3-4), 375-381.
- Özoğul, Y., Özoğul, F., Küley, E., Öztürk, A.S., Gökbulut, C. Köse, S. 2006. Biochemical, Sensory and Microbiological Attributes of Wild Turbot (*Scophthalmus maximus*), from the Black Sea During Chilled Storage. Food Chemistry (99), 752-758.
- Özoğul, F., Kuley,E., Kenar,M. 2011. Effects Of Rosemary And Sage Tea Extract on Biogenic Amines Formation of Sardine (*Sardina pilchardus*) Fillets. International Journal of Food Science & Technology. 46,761-766.
- Serdaroğlu, M., Deniz, E. 2001. Balıklarda ve Bazı Su Ürünlerinde Trimetilamin (TMA) ve Dimetilamin (DMA) Oluşumunu Etkileyen Koşullar, E.U. Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 18(3-4), 575 – 581.
- Stammen, K., Gerdes, D., Caporosa, F. 1990. Modified Atmosphere Packaging of Seafood. CRC Crit. Rev. Food. Sci. Nutr., 29, 301- 331.
- Uylaşer, V., Konak, A. 2004. Gıdalardaki Biyojen Aminler ve İnsan Sağlığı Açısından Önemi, Gıda ve Yem Bilimi – Teknolojisi Dergisi, (6).
- Varlık, C. 1994. Soğukta Depolanan Sardalyalarda Histamin Düzeyinin Belirlenmesi. Gıda Teknolojisi, 19, 2, 119- 124.
- Vatansever, L. 2004. Et ve Et Ürünlerinde Biyojenik Aminler. Kafkas Üniversitesi, Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 10(2), 203-208.
- Zare, D., Muhammad, K., Bejo, M. H., Ghazali, H. M. 2015. Determination of Urocanic Acid, a Compound Implicated in Histamine Toxicity and Assessment of Biogenic Amines Relative to Urocanic Acid Content in Selected Fish and Fish Products. Journal of Food Composition and Analysis, 37, 95–103.