



**T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HATAY BÖLGESİNDE TÜKETİLEN BAZI PEYNİRLERDEKİ
BİYOJENİK AMİNLERİN BELİRLENMESİ**

DYAA JOBASI

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
ŞUBAT - 2022**



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HATAY BÖLGESİNDE TÜKETİLEN BAZI PEYNİRLERDEKİ
BİYOJENİK AMİNLERİN BELİRLENMESİ**

DYAA JOBASI
ORCID: 0000-0001-5507-4478

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Prof. Dr. Şana SUNGUR
ORCID: 0000-0001-7370-8972

HATAY
ŞUBAT - 2022

10/02/2022

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

DYAA JOBASI

ÖZET

HATAY BÖLGESİNDE TÜKETİLEN BAZI PEYNİRLERDEKİ BİYOJENİK AMİNLERİN BELİRLENMESİ

Biyojenik aminler, yüksek oranda azot içeren, biyolojik olarak aktif, küçük molekül ağırlıklı bileşikler olup, gıda ürününün kalitesi ve toksititesi hakkında bilgi vermekte, aynı zamanda ürünün tazeliğini göstermektedir. Biyojenik aminler, protein içeren gıda ürünlerinin hijyenik olmayan ortamlarda üretilip saklanması durumunda, mikroorganizmaların etkisiyle oluşmaktadır. Aynı zamanda, protein içeriği yüksek fermente gıdalarda da fermentasyon prosesleri süresince önemli miktarlarda biyojenik amin oluşumu gözlenebilmektedir. Peynir, yoğurt, kefir en çok tüketilen fermente gıdaların başında gelmektedir. Bu ürünler yoğun olarak tüketilen gıda ürünleri olduklarından, tüketici sağlığı ve ürün kalitesi açısından bu ürünlerdeki biyojenik aminlerin analizi oldukça önemlidir. Yüksek miktarlarda alınan biyojenik aminlerin baş ağrısı, mide bulantısı ve daha ciddi gıda zehirlenmelerine sebebiyet verdiği bilinmektedir. Bu bileşiklerin gıdalarda en çok rastlanan türleri histamin, tiramin, spermidin, kadaverin ve putresindir. Histamin yüksek toksititeye sahip olduğundan en çok bilinen ve gıdalarda sıklıkla aranan biyojenik amindir. Biyojenik amin oluşumunun sıklıkla görüldüğü peynir çeşitleri üzerine gerek yurt dışında gerekse ülkemizde yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Bununla birlikte, peynir çeşidi açısından son derece zengin olan Hatay bölgesinde yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışma kapsamında, Hatay bölgesinde üretilen ve tüketilen 20 çeşit peynir örneğinin 30 gün boyunca 4 °C’de buzdolabında bekletildikten sonra biyojen amin analizleri yapılmıştır. Toplam biyojen amin konsantrasyonları, 57.00 – 432.41 mg kg⁻¹ arasında tespit edilmiştir. Toplam biyojen amin konsantrasyonlarının en yüksek bulunduğu örnekler mavi damarlı peynir (432.41 mg kg⁻¹) ve küflü peynir (314.45 mg kg⁻¹) olmuştur. Toplam biyojen amin konsantrasyonları eski kaşar peynirinde (57.00 mg kg⁻¹) ve örgü peynirinde (97.57 mg kg⁻¹) en düşük olarak bulunmuştur. İncelenen tüm peynir örneklerinde biyojen aminlerin tamamı (spermidin, putresin, kadaverin, histamin, triptamin, tiramin, feniletil amin) tespit edilmiştir.

2022, 60 sayfa

Anahtar Kelimeler: Biyojenik amin, peynir, spermidin, kadaverin, feniletil amin.

ABSTRACT

DETERMINATION of BIOGENIC AMINES in some CHEESE CONSUMED in HATAY REGION

Biogenic amines are biologically active, nitrogen based, low molecular mass substances and they consider as quality and toxicity indicators of foods. The amount of biogenic amines indicates also the freshness of the food products. These compounds form during production or storage of protein rich foods under unhygienic conditions. These amines are usually formed in protein rich foods by the act of microorganisms which has decarboxylase activity under inappropriate technological processing conditions especially while fermentation processes. Cheese, yogurt, kefir are among the most consumed fermented foods. Since these products are much consumed food products, the analysis of biogenic amines in them is very important in terms of consumer health and product quality. Biogenic amines taken in high amounts are known to cause headache, nausea and more serious food poisoning. The most common types of these compounds in foods are histamine, tyramine, spermidine, cadaverine and putrescine. Because of its high toxicity, histamine is the most known and frequently sought biogenic amine in foods. There are studies both abroad and in our country on cheese varieties where biogenic amine formation is frequently observed. However, there is no study conducted in the Hatay region, which is extremely rich in terms of cheese varieties. Within the scope of this study, biogenic amine analyzes were performed on 20 cheese samples produced and consumed in the Hatay region after they were kept in the refrigerator at 4 °C for 30 days. Total biogenic amine concentrations were determined between 57.00 – 432.41 mg kg⁻¹. The samples with the highest total biogenic amine concentrations were blue-veined cheese (432.41 mg kg⁻¹) and moldy cheese (314.45 mg kg⁻¹). Total biogenic amine concentrations were the lowest in aged cheddar cheese (57.00 mg kg⁻¹) and knitted cheese (97.57 mg kg⁻¹). All of the biogenic amines (spermidine, putrescine, cadaverine, histamine, tryptamine, tyramine, phenylethyl amine) were detected in all cheese samples examined.

2022, 60 pages

Key Words: Biogenic amine, cheese, spermidine, cadaverine, phenylethyl amine.

TEŞEKKÜR

Mesleki ve akademik hayatımda önemli kararlar almam gerektiğinde sürekli yanımda olan ve varlığı ile benim için önemli bir rol model oluşturan, gerek yüksek lisans tez konumunun belirlenmesinde gerek araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmalarına ışık tutan ve yardımını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Şana SUNGUR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi (HMKÜ) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na ve HMKÜ FBE Enstitüsü Müdürlüğü çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan Gıda Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Zehra GÜLER'e teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen, güvenen ve daima yanımda olan canım aileme sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Biyojenik Aminler	1
1.2. Biyojenik Aminlerin Oluşum Mekanizması.....	6
1.3. Biyojenik Amin Oluşumunu Etkileyen Faktörler.....	7
1.4. Biyojenik Aminlerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	9
1.5. Gıdalardaki Biyojenik Aminler	10
1.5.1. Balık ve Balık Ürünleri.....	10
1.5.2. Süt ve Peynirler	11
1.5.3. Et ve Et Ürünleri.....	11
1.6. Biyojenik Aminlerle İlgili Yasal Limit Değerleri	12
1.7. Gıda Örneklerinde Biyojenik Amin Analizleri	13
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	15
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	21
3.1. Materyal.....	21
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	21
Sülfürik asit.....	21
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	22
3.2. Yöntem	22
3.2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler.....	22
3.2.2. Örneklerin Temin Edilmesi	23
3.2.3. Peynir Örneklerinin Analize Hazırlanması.....	23
3.2.4. Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması	24
3.2.5. HPLC Analizi	24
3.2.6. Peynir Örneklerinde Fiziko - Kimyasal Analizler.....	24
3.2.6.1 Kuru Madde Tayini	24
3.2.6.2 Yağ Tayini.....	25
3.2.6.3 Tuz Tayini	25
3.2.6.4 Asitlik Tayini	26
3.2.6.5 pH Değerlerinin Belirlenmesi	26
3.2.6.6 Protein Tayini.....	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	28
4.1. İncelenen Biyojen Aminlere Ait Kalibrasyon Grafikleri	28
4.2. İncelenen Biyojen Aminlere Ait LOD, LOQ Değerleri ve Alıkonma Süreleri.....	31
4.3. Peynir Örneklerinde Tespit Edilen Biyojen Aminler ve Miktarları	32
4.4. Peynir Örneklerinde Gerçekleştirilen Fiziko - Kimyasal Analizler ile İlgili Sonuçlar	46
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	52
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı biyojenik aminlerin karakteristik özellikleri.....	5
Çizelge 3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
Çizelge 3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	22
Çizelge 4.1. İncelenen biyojen aminlere ait LOD, LOQ değerleri ve alıkonma süreleri	31
Çizelge 4.2. İncelenen peynir örneklerinde tespit edilen biyojen aminler ve miktarları (N=3)	33
Çizelge 4.3. Elde edilen değerlerin literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması ..	47
Çizelge 4.4. Peynir Örneklerine Ait Fiziko - Kimyasal Analizler ile İlgili Sonuçlar	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Bazı biyojenik aminler.....	3
Şekil 1.2. Biyojenik aminlerin insan bağırsağındaki akibeti.....	6
Şekil 1.3. Biyojenik aminlerin oluşum mekanizması (Düz ve Fidan, 2016)	7
Şekil 4.1. Spermidine ait kalibrasyon grafiği.....	28
Şekil 4.2. Putresine ait kalibrasyon grafiği	28
Şekil 4.3. Kadaverine ait kalibrasyon grafiği.....	29
Şekil 4.4. Histamine ait kalibrasyon grafiği.....	29
Şekil 4.5. Triptamine ait kalibrasyon grafiği	30
Şekil 4.6. Tiramine ait kalibrasyon grafiği.....	30
Şekil 4.7. Feniletıl amine ait kalibrasyon grafiği	31
Şekil 4.8. Sünme peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri	35
Şekil 4.9. Misket peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri	35
Şekil 4.10. Testi peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri	36
Şekil 4.11. Künefelik peynirlerdeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri	36
Şekil 4.12. Sürk peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri.....	37
Şekil 4.13. Küflü peynirlerdeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri	37
Şekil 4.14. Örgü peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri.....	38
Şekil 4.15. Çubuk peynirlerdeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri.....	38
Şekil 4.16. Dil peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri	39
Şekil 4.17. Eski kaşar peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri.....	39
Şekil 4.18. Taze kaşar peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri	40
Şekil 4.19. Tam yağlı beyaz peynirlerdeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri.....	40
Şekil 4.20. Yarım yağlı beyaz peynirlerdeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri.....	41
Şekil 4.21. Parmesan peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri.....	41
Şekil 4.22. Yoğurtlu peynirlerdeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri	42
Şekil 4.23. Kimyonlu Gouda peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri ...	42
Şekil 4.24. Gouda peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri.....	43
Şekil 4.25. Edam peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri	43
Şekil 4.26. Mavi damarlı peynirlerdeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri.....	44
Şekil 4.27. Vegan peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri.....	44

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

°C	: Derece Celsius
µg	: mikrogram
mg	: miligram
g	: gram
kg	: kilogram
mL	: mililitre
µL	: mikrolitre
min	: Dakika
ppm	: part per million (milyon birimde bir birim)
rpm	: rotation per minute (dakikadaki dönme sayısı)

KISALTMALAR

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
FAO	: Food and Agriculture Organization of the United Nations
WHO	: World Health Organization
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
USEPA	: United States Environmental Protection Agency (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı)
ECHA	: European Chemical Agency (Avrupa Kimyasal Ajansı)
EFSA	: European Union Food Safety Authority Avrupa Birliği Gıda Güvenliği Otoritesi
EMA	: European Medicines Agency Avrupa İlaç İdaresi
FDA	: Food and Drug Administration (Gıda ve İlaç İdaresi)
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Belirlenebilme Sınırı

1. GİRİŞ

1.1. Biyojenik Aminler

Biyojenik aminler, alifatik, aromatik ya da heterosiklik yapıya sahip, azotlu, düşük molekül ağırlıklı organik bazlardır (Alper ve Temiz, 2001). Katekolamin, indolamin ve imidazolamin içeren nörotransmitterlerin bir sınıfını oluştururlar. Nörotransmitterler, nöronlar arasında ya da bir nöronla başka bir hücre arasında iletişimi sağlayan kimyasallardır. Biyojenik aminler, hem omurgalılarda hem de omurgasızlarda çok sayıda hücreyel yanıtı düzenlerler. Dopamin, norepinefrin, epinefrin, serotonin ve histamin omurgalılarda bulunan klasik biyojenik aminlerdir. Serotonin ve histamin omurgasızlarda da bulunmaktadır (Farooqui ve Farooqui, 2010).

Bitki, hayvan ve mikroorganizmalarda meydana gelen normal metabolik süreçler sonucunda dört yolla oluşmaktadır.

- Dekarboksilasyon
- Transaminasyon
- İndirgeyici aminasyon
- Belirli öncü amino bileşiklerinin bozunması

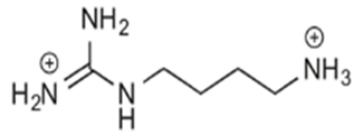
Gıdalardaki aminlerin sentezlenmesinin en yaygın yolu amino asitlerin dekarboksilasyonudur. Bu işlem canlı organizmalar tarafından gerçekleştirildiğinden biyojenik olarak adlandırılmaktadırlar. Amino asit dekarboksilasyonu, karşılık gelen amini vermek üzere α -karboksil grubunun çıkarılmasıyla meydana gelmektedir. Biyojenik aminler adlandırılırken, kaynaklandıkları amino asitlerin isimlerinden yararlanılmaktadır. Histidinden histamin, tirozinden tiramin, argininden agmatin, feniletilalaninden β -feniletilamin ve triptofandan triptamin gibi (Özoğul ve Özoğul, 2019).

Biyojenik aminler, içerdikleri amin gruplarının sayısına bağlı olarak monoaminler, diaminler ve poliaminler olmak üzere üç gruba ayrılırlar.

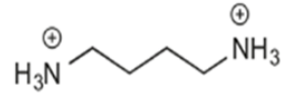
- **Monoaminler:** Tiramin, oktopamin, dopamin, norepinefrin, histamin, triptamin, serotonin
- **Diaminler:** Putresin, kadaverin
- **Poliaminler:** Spermin, spermidin, agmatin (Wojcik ve ark., 2020).

Kimyasal yapılarına bağılı olarak da alifatik aminler, aromatik aminler ve heterosiklik aminler olarak üç gruba ayrılırlar (Wojcik ve ark., 2020). Bazı biyojenik aminler Şekil 1.1’de gösterilmiştir.

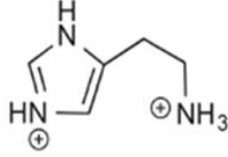
- **Alifatik aminler** : Putresin, kadaverin, spermin, spermidin, agmatin
- **Aromatik aminler:** β -feniletilamin, tiramin, oktopamin, dopamin, norepinefrin
- **Heterosiklik aminler** : Serotonin, histamin, triptamin



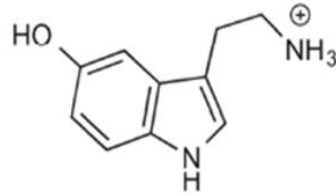
Agmatin



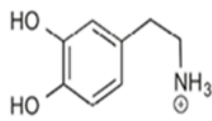
Putresin



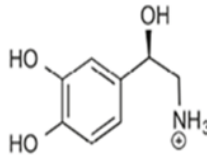
Histamin



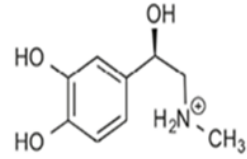
Serotonin



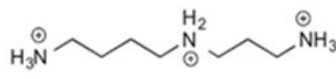
Dopamin



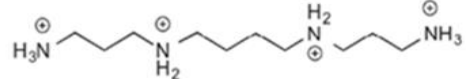
Norepinefrin



Epinefrin



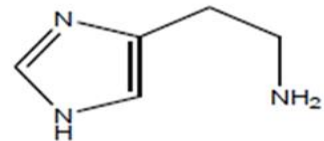
Spermidin



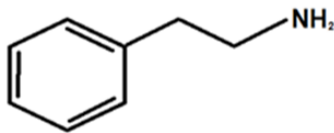
Spermin



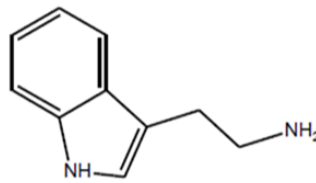
Kadaverin



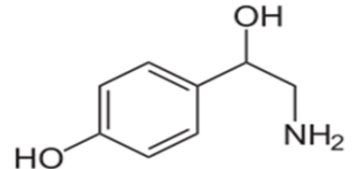
Tiramin



Beta feniletilamin



Triptamin



Oktopamin

Şekil 1.1 Bazı biyogenik aminler

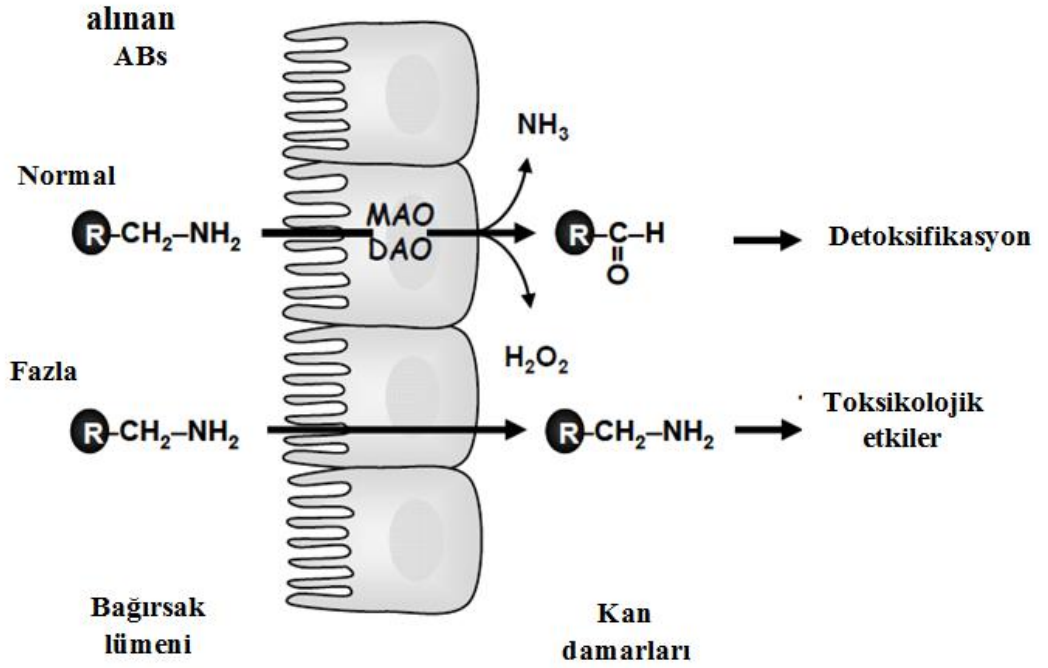
Bazı biyogenik aminlerin karakteristik özellikleri Çizelge 1.1’de gösterilmiştir. Aminler endojen ve eksojen olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Endojen aminler, dokular

tarafından üretilen nörotransmitterleri içerirler. Bu grup katekolaminler (dopamin, epinefrin ve norepinefrin), indolaminler (serotonin, melatonin ve 5-hidroksitriptamin) ve histaminlerden oluşmaktadır (Jairath ve ark., 2015). Et, balık ve meyvelerde bulunurlar ve vücutta nörotransmitter olarak önemli bir rol oynarlar (Özçelik ve ark., 2020). Eksojen aminler, fermentatif mikrofloranın dekarboksilaz aktivitesinin bir sonucu olarak meydana gelirler. Hem ham, hem de işlenmiş ürünlerde bulunurlar. Gıdalarda en yaygın olarak bulunanları histamin, triptamin, putresin, kadaverin, 2-feniletilamin, tiramin, spermidin ve spermindir (Ly ve ark., 2020).

Biyojenik aminler vücutta birçok önemli fonksiyona sahiptirler. Proteinlerin, hormonların ve nükleik asitlerin sentezine katılırlar. Normal hücre büyümesini ve çoğalmasını desteklerler. Kan basıncının ve vücut sıcaklığının uygun şekilde korunmasını sağlarlar (Naila ve ark., 2010). Yaşlanmaya ve strese karşı etkilidirler. Membran stabilitesi üzerinde etkiye sahiptirler (Nuriez ve Calzada, 2016). Bununla birlikte, yüksek miktarlarda alındıklarında zehirleyici etkiye neden olabilirler. Bu nedenle, eksojen biyojenik aminler, gıda zehirlenmesi, baş ağrısı, soğuk terleme veya yalancı alerjik reaksiyonlardan sorumlu anti-beslenme faktörleri olarak kabul edilirler (Ruiz-Capillas ve Herrero, 2019). Yüksek biyojenik amin içeriği, kötü hijyen veya gıda güvenliği eksikliği sonucu oluşan bakteri suşlarının varlığından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle gıdalardaki biyojenik amin miktarlarının belirlenmesi son derece önemlidir. Vücudun doğal savunma mekanizması, aşırı biyojenik aminin etkisini monoamin oksidaz (MAO), diamin oksidaz (DAO) ve poliamin oksidaz gibi enzimler aracılığıyla gidermeye çalışır. Ancak bu doğal mekanizma, antidepresanlar, analjezikler ve Alzheimer ve Parkinson hastalıklarının tedavisinde kullanılan ilaçların alınması, alkol tüketimi, bağışıklık yetersizlikleri, mide fonksiyon bozukluğu veya aşırı tüketim gibi birçok faktör tarafından engellenmektedir. Ayrıca, biyojenik aminler vücudun dokularında birikerek de toksik etkiler oluşturabilmektedirler (Özoğul ve Hamed, 2018). Biyojenik aminlerin insan bağırsağındaki akibeti Şekil 1.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı biyojenik aminlerin karakteristik özellikleri

İsim	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)	Grubu	Kimyasal Yapısı	Kaynaklandığı Aminoasit
Metilamin	CH ₅ N	31.06	Monoamin	Alifatik	Glisin
Etilamin	C ₂ H ₇ N	45.08	Monoamin	Alifatik	Alanin
Feniletilamin	C ₈ H ₁₁ N	121.18	Monoamin	Aromatik	Fenilalanin
Tiramin	C ₈ H ₁₁ NO	137.18	Monoamin	Aromatik	Tirozin
Oktopamin	C ₈ H ₁₁ NO ₂	153.18	Monoamin	Aromatik	Tirozin
Dopamin	C ₈ H ₁₁ NO ₂	153.18	Monoamin	Aromatik	Tirozin
Norepinefrin	C ₈ H ₁₁ NO ₃	169.18	Monoamin	Aromatik	Tirozin
Histamin	C ₅ H ₉ N ₃	111.15	Monoamin	Heterosiklik	Histidin
Triptamin	C ₁₀ H ₁₂ N ₂	160.22	Monoamin	Heterosiklik	Triptofan
Serotonin	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O	176.22	Monoamin	Heterosiklik	Hidroksitriptofan
Putresin	C ₄ H ₁₂ N ₂	88.15	Diamin	Alifatik	Ornitin
Kadaverin	C ₅ H ₁₄ N ₂	102.18	Diamin	Alifatik	Lisin
Agmatin	C ₅ H ₁₄ N ₄	130.19	Poliamin	Alifatik	Arginin
Spermidin	C ₇ H ₁₉ N ₃	145.25	Poliamin	Alifatik	Arginin / Ornitin
Spermin	C ₁₀ H ₂₆ N ₄	202.34	Poliamin	Alifatik	Arginin / Ornitin



Şekil 1.2. Biyojenik aminlerin insan bağırsağındaki akıbeti

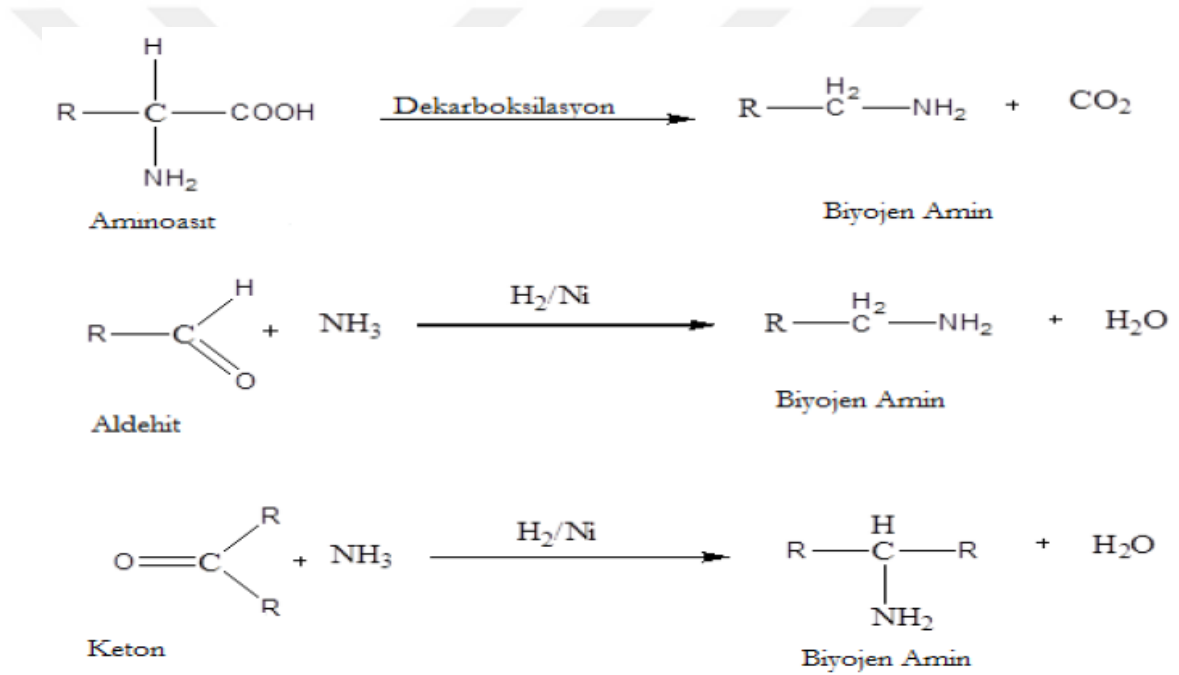
1.2. Biyojenik Aminlerin Oluşum Mekanizması

Biyojenik aminler, dekarboksilaz aktivitesi gösteren bakteri suşları tarafından serbest aminoasitlerin dekarboksilasyonu sonucu oluşurlar. Bunlar hem Gram negatif hem de Gram pozitif suşlardır. Biyojenik aminlerin oluşumunu belirleyen üç grup faktör vardır:

- Hammadde ile ilgili olanlar (pH, kimyasal bileşim vb.)
- Ürünlerin saklama ve işleme koşulları ile ilgili olanlar (çiğ, kurutulmuş, pişirilmiş, fermentasyon koşulları, sıhhi işleme koşulları, paketlenme yöntemleri ve koşulları, depolama sıcaklığı ve uzunluğu vb.)
- Mikrobiyolojik kontaminasyon (dekarboksilaz aktivitesi gösteren suşların varlığı).

Aminoasit dekarboksilasyonu için iki etki mekanizması bulunmaktadır. Bunlar piridoksal fosfata bağımlı reaksiyon ve piridoksal olmayan fosfata bağımlı reaksiyondur. Bir lisil kalıntısının amino grubuna bir Schiff bazı bağlantısında katılan piridoksal fosfat, enzimin aktif bölgesini oluşturur. Piridoksal fosfat, kendi başına genellikle piridoksal fosfata bağımlı enzimler tarafından meydana getirilen birçok aminoasit

reaksiyonunu katalize edebilir ve bu nedenle, reaksiyonda fiilen yer alan enzimin parçası olarak kabul edilebilir. Piridoksal fosfatın karbonil grubu, Schiff bazı ara ürünlerini oluşturmak için aminoasitlerle kolayca reaksiyona girer, daha sonra karşılık gelen aminleri ve orijinal piridoksal fosfat parçasını vermek üzere suyun eliminasyonu ile dekarboksile edilir. Piridoksal olmayan fosfat katalizli dekarboksilasyon, piridoksal-5- fosfat yerine bir piruvoil kalıntısını içerir. Piruvoil grubu, enzim üzerindeki bir fenilalanin tortusunun amino grubuna kovalent olarak bağlanır ve bir serin tortusundan türetilir. Aktif bir proenzimin piruvoil kalıntısı, dekarboksilasyon reaksiyonunda piridoksal fosfata benzer bir şekilde hareket eder (Shalaby, 1996). Biyojenik aminlerin oluşum mekanizması Şekil 1.3’de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Biyojenik aminlerin oluşum mekanizması (Düz ve Fidan, 2016)

1.3. Biyojenik Amin Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Biyojenik aminler, et, balık, sucuk, peynir, fermente sebzeler, şarap, bira, süt gibi çeşitli yiyecek ve içeceklerde bulunmaktadır. Gıdalarda en çok rastlanan biyojenik aminler histamin, tiramin, putresin, kadaverin, β-feniletilamin, agmatin, triptamin, serotonin, spermin ve spermidindir. Biyojenik amin oluşumu gıdanın cinsinden, mikrobiyal floradan, depolama koşullarından, ambalajın cinsinden etkilenmektedir (Akan ve Demirağ, 2018).

Fermente olabilen glukoz gibi şekerler parçalandığında, laktik asit oluşumuna neden olurlar. Bu durumda meydana gelen pH düşmesi sonucunda, hem bakteriyel gelişimde hem de aminoasit dekarboksilaz aktivitesinde artış gözlenir. Yapılan çalışmalar, biyojenik amin oluşumu açısından en uygun glukoz konsantrasyonunun %0.5 ile 2 (a/h) arasında olduğunu göstermiştir (Masson ve ark., 1997). %3'ü (a/h) geçtiği zaman ise enzim oluşumunun engellenmesi nedeniyle biyojenik amin oluşumunun da olumsuz etkilendiği ortaya konmuştur (Santos, 1996).

Yukarıda da belirtildiği gibi, asidik ortamlarda aminoasit dekarboksilaz aktivitesinde artış meydana gelmektedir. Biyojenik amin oluşumu açısından en uygun pH değerlerinin 4.0 ile 5.5 arasında olduğu, pH dördün altına düştüğünde pozitif mikroorganizmaların gelişemediği ve dolayısıyla biyojenik amin oluşumunun gerçekleşmediği belirlenmiştir (Santos, 1996). Peynirlerde tiramin oluşumu için pH'ın 5 olması gerektiği tespit edilmiştir. Sosislerde pH'ı düşürmek amacıyla glukono delta lakton eklendiğinde, histamin ve putresin oluşumunda azalma meydana geldiği saptanmıştır (Durak-Dados ve ark., 2020).

Genellikle sıcaklığın artmasıyla biyojenik amin oluşumunun da arttığı belirtilse de, bakteri türleri sıcaktan farklı şekillerde etkilenmektedir. Örneğin, *Enterobacter cloacae* laboratuvar şartlarında 20 °C'de putresin üremesine neden olurken, 10 °C'de üremeyi sağlayamamıştır. *Klebsiella pneumoniae* 20 °C'de 10 °C'ye kıyasla daha fazla kadaverin üremesine neden olmuştur (Halasz ve ark., 1994). Oda sıcaklığında saklanan sucuklarda buzdolabında saklananlara kıyasla daha fazla putresin tespit edilmiştir (Çolak ve Uğur, 2002). Yapılan çalışmalar yüksek sıcaklıklarda uzun süre depolanan gıdalarda özellikle putresin, kadaverin, tiramin gibi biyojenik aminlerin oluştuğunu göstermiştir (EFSA, 2011).

Sıcaklıkta olduğu gibi bakteri türleri tuz konsantrasyonundan da farklı şekillerde etkilenmektedirler. Örneğin, histamin oluşumu tuz konsantrasyonu %5'den fazla olduğunda azalmaya başlamaktadır. Bununla birlikte, tuza dayanıklı bakteriler de mevcut olup, %12 tuz konsantrasyonunda dahi sardalyede biyojenik amin oluşumu görülebilmektedir (Akan ve Demirağ, 2018).

Olgunlaşma periyodu, fermente edilmiş ürünlerin su aktivitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin, 2 aylık fermente edilmiş sığır etinin su aktivitesi değeri 21 günlük fermente edilmiş sığır etininkinden önemli ölçüde düşük bulunmuştur. Fermente

etteki su aktivitesindeki azalma, serbest aminoasitlerin üretimine yol açan ilerleyici bir protein proteolizinden kaynaklanmaktadır (Wojciak ve Solska, 2016). Benzer şekilde, peynirin olgunlaşması sırasında da proteoliz (proteinlerin daha küçük polipeptitlere ya da aminoasitlere parçalanması) ile karşılaşılır. Kazein proteolitik enzimlerle parçalanarak serbest aminoasit miktarının artmasına sebep olur. Mikroorganizmalar tarafından üretilen dekarboksilaz enzimlerinin varlığında serbest aminoasitler dekarboksilaz tepkimesi sonucunda biyojenik amin oluşumunu gerçekleştirirler (Ercan ve ark., 2017).

Fermente gıdaların üretiminde starter kültür yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalar, starter kültür kullanımının biyojenik amin oluşumunu azalttığını göstermiştir (Jover ve ark., 1997; Çolak ve Aksu, 2002; Mah ve Hwang, 2009). Birçok mikroorganizmanın da biyojenik amin oluşumundan sorumlu olduğu düşünülmektedir. Laktik asit bakterilerinin (*Lactobacillus*, *Pediococcus*, *Streptococcus*), bazı maya türlerinin (*Debaryomyces hansenii*, *Yarrowia lipolytica*, *Pichia jadinii*, *Geotrichum candidum*), süt sanayisinde ve peynirlerde kültür bakterisi olarak kullanılan *Streptococcus lactis* ve *Lactobacillus helveticus*'un biyojenik amin oluşumunda etkili oldukları bilinmektedir (Alvarez ve ark., 2014).

Oksijenin de biyojenik amin oluşumu üzerinde değişik etkileri saptanmıştır. *Enterobacter cloacae*'nin anaerobik koşullarda daha az putresin ürettiği, *Klebsiella pneumoniae*'nin de aerobik koşullarda daha fazla putresin ve kadaverin ürettiği tespit edilmiştir. Oksijen varlığında, histidin dekarboksilazın aktivitesinde azalma meydana gelmektedir (Akan ve Demirağ, 2018).

1.4. Biyojenik Aminlerin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Biyojenik aminlerin insanlarda yaşamsal fonksiyonlar açısından birçok önemli etkisi olmakla birlikte, belli bir miktardan fazla alındıklarında da bir o kadar sağlık sorununa yol açabilmektedirler. Düşük miktarlardaki biyojenik aminler sindirim sisteminde, daha az biyoaktif ürünlere hızla metabolize edilebilmektedir. Vücuttaki aminlerin detoksifikasyonunda yer alan enzimler monoamin oksidaz, diamin oksidaz ve poliamin oksidazdır (McCabe-Sellers ve ark., 2006). Gıdalardan emilen eksojen aminler bu oksidazlar tarafından hızla parçalanır. Ancak bu enzimlerin inhibitörlerini alan alerjik kişilerde veya fazla miktarlarda amin tüketiminden sonra, nötralizasyon süreci

inhibe edilir veya yavaşlar, bu da vücutta amin birikmesine neden olur. Bu nedenle, herhangi bir biyogenik amin ile kontaminasyon, gıda zehirlenmesine ve hatta alerji gibi diğer semptomların gelişmesine yol açabilir (Diel ve ark., 1997). Histamin, putresin ve tiramin, en ciddi ve yaygın zehirlenmelerden sorumlu biyogenik aminlerdir. Sonuçta ortaya çıkan toksik etki, biyogenik aminin dozu, diğer aminlerin varlığı, aminooksidazların aktivitesi veya bireyin bağırsak fizyolojisi gibi birçok faktöre bağlıdır. Histamin zehirlenmesinin belirtileri ürtiker, kan basıncında düşme, taşikardi, bulantı, kusma, ishal, baş ağrısı ve kasılmalardır ki bunlar da gıda alımından sonraki birkaç saat içinde ortaya çıkar. Aşırı tiramin tüketimini baş ağrısı, çarpıntı, bulantı ve kusma, kan basıncında yükselme, terleme ve boyunda sertlik izlemektedir. Diğer biyogenik aminlerin fizyolojik etkileri çok çeşitlidir (Czerniejewska-Surma, 2006).

1.5. Gıdalardaki Biyogenik Aminler

Biyogenik aminler, protein içeren herhangi bir gıda grubunda bulunabilmektedir. Gıdaların tazeliğinin ve tüketime uygunluğunun bir göstergesidir. Biyogenik amin seviyesi aynı zamanda gıdanın hijyenik kalitesinin de bir göstergesidir ve yüksek olduğunda, hammaddelerin işlenmesi sırasında hijyen koşullarına uyulmadığını ve çok sayıda istenmeyen bakterinin varlığını gösterir. Fermente olmayan gıdalarda, doğal olarak oluşan belirli bir seviyenin üzerindeki biyogenik amin varlığı, olası mikrobiyolojik kontaminasyonun bir işareti olarak kabul edilir (Alberto ve ark., 2002).

1.5.1. Balık ve Balık Ürünleri

Balık ve balık ürünleri en fazla biyogenik amin içeren gıdalar arasında yer almaktadır. Yapılan çalışmalarda, uskumru, ringa balığı, ton balığı ve sardalyada histamin, putresin, kadaverin, tiramin, spermin ve spermidin tespit edilmiştir (Santos, 1996). Histamin, putresin ve kadaverin içeriği genellikle balıkların bozulması sırasında artarken, spermin ve spermidin seviyeleri ise azalmaktadır (Pinho ve ark., 2001). Balıklarda histamin seviyesindeki artış çok hızlı olabilmekte, bu da mikroorganizmaların hızla gelişebildiğini göstermektedir. Balıkların zehirliliğinden sorumlu olan başlıca bakteri türleri *Proteus morganii*, *Hafnia alvei*, *Aeromonas hydrophila*, *Vibrio alginolyticus*, *Pseudomonas* ve *Klebsiella*'dır. Balıklar uygunsuz

koşullarda saklandığında (örneğin yüksek sıcaklıklarda) bu bakteriler tarafından üretilen enzimler kısa sürede insan sağlığı açısından tehlike oluşturabilecek dozlarda histamin oluşumuna neden olabilmektedir. Düşük sıcaklıkta depolama, histamin üretiminde yer alan bakterilerin büyümesini önlemek için en yaygın yöntemdir (Károvičová ve Kohajdová, 2003). Histamin, histidin dekarboksilaz aktivitesi üzerinde engelleyici bir etkiye sahip olan tuz varlığında nadiren üremektedir (Shalaby, 1993). Çok tuzlu ringa balıkları üzerinde yapılan çalışmalarda, amin içeriğinde herhangi bir mikrobiyolojik değişiklik veya artış gözlemlenmemiştir. Konserve balıklarda ise, histamin içeriği, balığın tazeliği, türü ve nakliye koşulları gibi birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir (Santos, 1996).

1.5.2. Süt ve Peynirler

Çiğ sütte saptanabilir miktarda histamin bulunabilmekte ve sütün işlenmesi sırasında seviyesi artabilmektedir. Histamin pastörize sütte 0.3-0.7 ppm aralığında, sterilize sütte 0.8 ppm'e kadar, fermente süt ürünlerinde ise on kat daha fazla bir oranda bulunabilmektedir (Bodmer ve ark., 1999). Peynirler, balık ve balık ürünlerinden sonra histaminin neden olduğu zehirlenmelerin yaşandığı en yaygın gıda ürünleridir. Bazı peynir türlerinde olgunlaşma sırasındaki biyojenik aminlerin seviyesi, sürecin başında yüksek olup daha sonra azalmaktadır. Çeşitli peynirlerde histamin, tiramin, kadaverin, putresin, triptamin ve feniletilamin gibi birçok amin tespit edilmiştir (Diaz-Cinco ve ark., 1992). Peynirlerde saptanan biyojenik amin miktarları 2500 mg kg⁻¹ (histamin), 2210 mg kg⁻¹ (tiramin), 300 mg kg⁻¹ (triptamin), 1390 mg kg⁻¹ (kadaverin) ve 684 mg kg⁻¹ (putresin) değerlerine kadar ulaşabilmektedir. Koyun peynirlerinde histamin, kadaverin, tiramin ve putresin daha düşük seviyelerde (13-52 mg kg⁻¹) tespit edilmiştir (Dicáková ve ark., 2004). Brie ve camembert peynirlerinde (Fransız küflü peynirleri) yüksek konsantrasyonlarda kadaverin, putresin ve tiramin belirlenmiş ve üst kabuk kısımlarında peynirden daha fazla amin bulunmuştur (Maijala ve Eerola, 2002).

1.5.3. Et ve Et Ürünleri

Et ve et ürünleri biyojenik amin üreten bakterilerin gelişmesi açısından son derece uygun ortamlardır. Taze ette doğal olarak bulunan bileşikler, spermin ve spermidin

poliaminleridir. Spermin içeriği 20 ile 60 mg kg⁻¹ arasında ve spermidin seviyesi yaklaşık 10 mg kg⁻¹ civarında bulunabilmektedir. Depolama sırasında ette, histamin, kadaverin, putresin ve tiramin seviyeleri artmakta, spermin içeriği hafifçe azalmakta, spermidin konsantrasyonu ise değişmeden kalmaktadır. Histamin, kadaverin, putresin ve tiramin toplamından oluşan biyojenik amin endeksi (BAI), et ürünleri için bir tazelik belirteci olarak kullanılmaktadır. Taze et için BAI 5 mg kg⁻¹ değerini geçmemelidir. BAI, 20 ile 50 mg kg⁻¹ arasında olduğunda et kalitesinin düşük olduğunu ve 50 mg kg⁻¹ değerinin üzerinde olduğunda ise, et kalitesinin çok zayıf olduğunu gösterir. Bununla birlikte, BAI esas olarak taze et ve ısıtılmış ürünler için kullanılmaktadır.

1.6. Biyojenik Aminlerle İlgili Yasal Limit Değerleri

Gıdalardaki biyojenik amin seviyeleri yüksek olduğunda toksik etkilerin ortaya çıkmasından dolayı, biyojenik aminlerin güvenli sınırlarının tanımlanması ve denetlenmesi gerekmektedir. Dünyada gıda güvenliği konusunda çalışan başlıca kuruluşlar Avrupa Birliği Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA), Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'dur. EFSA, 2009 yılından itibaren yiyecek ve içeceklerde biyojenik amin seviyelerine ilişkin verilerin toplanmasını tavsiye etmiştir. Ancak, şu ana kadar sadece su ürünlerinde kabul edilebilir maksimum histamin miktarları ile ilgili yasal düzenlemeler bulunmaktadır. Avrupa Birliği tarafından, Scombroid türü balıklarda (tuna, uskumru, ton balığı, palamut, lüfer, tatlı su levreği, morina ve som) izin verilen maksimum histamin miktarları çığ balıklar için 100 - 200 mg kg⁻¹ ve tuzlu suda enzim olgunlaşmasına tabi tutulan balıklar için 200 - 400 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir (EC, 2005).

EFSA (2011), fermente gıdalarda bulunan biyojenik aminler ile ilgili kalitatif bir risk değerlendirmesi yapmıştır. Bu incelemenin sonucunda, yetişkinlerde öğün başına 25-50 mg histamin tüketiminin sağlık açısından herhangi bir olumsuz etkiye yol açmadığını, ancak histamin intoleransı bulunan hastalar için bu değerlerin geçerli olamayacağını belirtmiştir. Tiramin için ise bu değerin çok daha yüksek olduğunu (öğün başına 600 mg), ancak üçüncü basamak monoamino oksidaz inhibitörü içeren ilaçları kullanan kişilerin öğün başına 50 miligramı geçmemesi gerektiğini vurgulamıştır.

Türk Gıda Kodeksinde de sadece histamin ile ilgili limit değerler bulunmaktadır. Tongiller, uskumru, sardalye gibi balıklarda histamin miktarının 200 mg kg⁻¹ değerini, şaraplarda ise 10 mg kg⁻¹ değerini aşmaması gerektiği belirtilmiştir (TGK, 2002).

1.7. Gıda Örneklerinde Biyojenik Amin Analizleri

Gıda örneklerindeki biyojenik aminlerin analizinde yaygın olarak sıvı kromatografisi (LC), gaz kromatografisi (GC), ince tabaka kromatografisi (TLC), kapiler elektroforez (CE) gibi kromatografik teknikler veya sensörler kullanılmaktadır. Ters faz yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) çeşitli gıdalardaki biyojenik aminlerin analizinde en çok kullanılan yöntemdir. HPLC analizi öncesinde, gıda matriksinden biyojenik aminlerin ekstrakte edilmesi gerekir. Katı örneklerin ekstraksiyonunda %5-10'luk trikloroasetik asit, 0.6 M perklorik asit, 0.1 M hidroklorik asit gibi asidik çözeltiler kullanılmaktadır. Asit ile muamele sırasında, aynı zamanda proteinler de uzaklaştırılmış olur. pH ve tuzla ekstraksiyon çözeltisinin doyurulma derecesi gibi bazı parametreler ekstraksiyon verimini arttırmakta kullanılmaktadır. Genellikle katı faz ekstraksiyonu sıvı-sıvı ekstraksiyonundan daha verimli olmaktadır. UV ya da floresans dedektörlerin hassasiyetini arttırmak amacıyla, biyojenik aminlerin kolon öncesi ya da sonrasında türevlendirilmeleri gerekir. Biyojenik aminler polar moleküller oldukları için türevlendirme ile polariteleri azaltılır. Bu da, ters faz kolonunda çözünürlüğü artırır. Kütle dedektöründe türevlendirme yapılmadan da biyojenik aminler tayin edilebilmesine rağmen, bazı HPLC-MS/MS uygulamalarında da türevlendirme işlemi yapılmaktadır. Türevlendirme reaktifi olarak en çok dansil klorür kullanılmaktadır. Bununla birlikte, ortofitalaldehit ve ninhidrin kolon sonrası türevlendirici reaktif olarak, dabsil klorür, benzoil klorür, izobutilkloroformat da kolon öncesi türevlendirme reaktifi olarak kullanılmaktadırlar. TLC yarı kantitatif gıda taraması için uygun bir metottur. Numunenin ön temizliği ve biyojenik aminlerin floresein, 3,5-dinitrobenzamid ve dansil klorür türevlerinin tayininde kullanılır. Dansil klorür primer ve sekonder amino grupları ile, floresein ise primer amino gruplarıyla reaksiyona girer. GC biyojenik aminlerin tayininde çok fazla tercih edilen bir metot değildir. Biyojenik aminlerin trifloroasetil, trimetilsilil, 2,4-dinitrofenil türevleri tayin edilir. Kapiler ve dolgu kolonlar kullanılır. Kapiler kolonlar biyojenik aminlerin tayininde daha iyi sonuç verirler. Dedektör olarak iletkenlik, alev iyonlaşma ve elektron

yakalama dedektörleri kullanılır. Kapiler elektroforez de biyogenik amin tayininde kullanılan hızlı, basit, güvenilir ve uygun maliyetli bir yöntemdir. Bununla birlikte UV algılama hassasiyetleri HPLC'ye kıyasla daha düşüktür. On-line zenginleştirme metotları ya da kapiler elektroforezin izotakofrez ile birleştirilmesi sonucunda hassasiyet arttırılabilir. Kromatografik tekniklerde kullanılan cihazların maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle, son yıllarda biyogenik amin analizlerinde sensörler de kullanılmaktadır. Biyogenik aminlerin biyolojik tanınmasında kullanılan, farklı enzimlerin bileşiminden oluşan biyosensörler bulunmaktadır. En yaygın olarak elektrokimyasal sensörler kullanılmaktadır. Etlerdeki bozulmayı izlemek amacıyla üç enzim bazlı biyosensörler geliştirilmiştir. Diamin oksidaz toplam biyogenik amin içeriğinin, monoamin oksidaz tiramin, triptamin ve feniletilamin içeriğinin, putresin oksidaz ise putresin içeriğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Karovicova ve Kohajdova, 2003; Erim, 2013).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Valsamaki ve arkadaşları (2000), Feta peynirlerinde (Yunan beyaz peyniri) olgunlaşma sırasında biyojen amin oluşup oluşmadığını incelemişlerdir. Toplam biyojen amin içeriğini, olgunlaşması için 60 gün bekletilen peynirlerde 330 mg kg^{-1} , 120 gün bekletilen peynirlerde ise 617 mg kg^{-1} olarak belirlemişlerdir. Peynirlerde tiramin ve putresin konsantrasyonlarının daha yüksek olduğunu, triptamin ve fetiletilamin konsantrasyonlarının ise çok daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Feta peyniri düşük pH'lı ve yüksek tuz içeriğine sahip bir peynir olduğu için, aminoasit dekarboksilasyonunun çok fazla gerçekleşmediğini ve bu nedenle de peynirlerde tespit edilen biyojen amin konsantrasyonlarının düşük olduğunu ifade etmişlerdir.

Durlu-Özkaya (2002), eski kaşar, taze kaşar, Mihaliç, Van otlı, örgü, Urfa peyniri gibi çeşitli Türk peynirlerinin biyojen amin içeriklerini belirlemiştir. Peynir örneklerinin ortalama feniletil amin konsantrasyonlarını $0.29 - 0.37 \text{ mg/100 g}$, ortalama putresin konsantrasyonlarını $2.43 - 67.43 \text{ mg/100 g}$, ortalama kadaverin konsantrasyonlarını $0.80 - 48.96 \text{ mg/100 g}$, ortalama histamin konsantrasyonlarını $1.74 - 94.76 \text{ mg/100 g}$, ortalama tiramin konsantrasyonlarını $0.98 - 138.16 \text{ mg/100 g}$, ortalama spermidin konsantrasyonlarını $2.23 - 37.30 \text{ mg/100 g}$, toplam biyojen amin konsantrasyonlarını da $13.21 - 349.31 \text{ mg/100 g}$ olarak tespit etmiştir. İncelediği örneklerin hiç birinde triptamin ve spermine rastlamamıştır.

Rodriguez ve arkadaşları (2002), pastörize ve yüksek basınca tabi tutulmuş (500 MPa) keçi sütlerinden yapılan peynirlerin biyojen amin içeriklerini karşılaştırmışlardır. Basınçlanmış süttten elde edilen peynirlerde ortalama 46.8 mg kg^{-1} tiramin, 23.3 mg kg^{-1} histamin, 2.4 mg kg^{-1} triptamin, 1.9 mg kg^{-1} β -feniletil amin, 24.6 mg kg^{-1} putresin, 8.8 mg kg^{-1} kadaverin, 2.8 mg kg^{-1} agmatin, 20.4 mg kg^{-1} spermidin, 3.9 mg kg^{-1} spermin saptamışlardır. Pastörize süttten elde edilen peynirlerde ise ortalama 24.3 mg kg^{-1} tiramin, 23.7 mg kg^{-1} histamin, 1.3 mg kg^{-1} triptamin, 1.2 mg kg^{-1} β -feniletil amin, 24.4 mg kg^{-1} putresin, 15.7 mg kg^{-1} kadaverin, 7.1 mg kg^{-1} agmatin, 21.4 mg kg^{-1} spermidin, 8.2 mg kg^{-1} spermin tespit etmişlerdir.

Gennaro ve arkadaşları (2003), yarı sert İtalyan peynirlerinde (Toma) biyojen amin oluşumu üzerine peynir yapımında kullanılan süttün pastörize edilmesinin, bakteri türünün, pıhtılaşma sıcaklığının etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla peynir yapımında pastörize edilmiş ve edilmemiş süt kullanmışlardır. Her iki sütte de mezofilik ve

termofilik kültürler kullanmışlardır. Peynirlerin pıhtılaşması sırasında da bir kısmına ısıtma işlemi uygularken, bir kısmına uygulamamışlardır. Çalışmada kullandıkları tüm peynirleri olgunlaşması için 30 gün bekletmişler ve biyogen amin içeriklerini HPLC aracılığıyla belirlemişlerdir. En yüksek toplam biyogen amin içeriğini (1076 mg kg^{-1}) pastörize edilmemiş sütün ve termofilik kültürün kullanıldığı ve pıhtılaşma sırasında ısıtma işleminin uygulandığı peynirlerde tespit etmişlerdir. En düşük biyogen amin içeriğini de (195 mg kg^{-1}) pastörize edilmiş sütün ve mezofilik kültürün kullanıldığı ve pıhtılaşma sırasında ısıtma işleminin uygulandığı peynirlerde tespit etmişlerdir.

Yetişmeyen (2005), geleneksel peynirlerimizden Urfa peyniri, Erzurum civil peyniri, Kars eski kaşarı, Van otlu peyniri ve Erzincan tulum peynirinin biyogen amin içeriklerini incelemiştir. Urfa peynirlerinde ortalama 0.16 mg/100 g triptamin, 0.36 mg/100 g feniletil amin, 0.12 mg/100 g putresin, 0.21 mg/100 g kadaverin, 0.15 mg/100 g histamin, 1.80 mg/100 g tiramin; Erzurum çivil peynirlerinde ortalama 0.01 mg/100 g feniletil amin, 0.05 mg/100 g putresin, 0.22 mg/100 g kadaverin, 0.15 mg/100 g histamin, 0.88 mg/100 g tiramin; Kars eski kaşar peynirlerinde ortalama 0.07 mg/100 g triptamin, 0.22 mg/100 g feniletil amin, 0.09 mg/100 g putresin, 0.18 mg/100 g kadaverin, 0.39 mg/100 g histamin, 0.68 mg/100 g tiramin; Van otlu peynirlerde ortalama 0.21 mg/100 g triptamin, 0.08 mg/100 g feniletil amin, 0.25 mg/100 g putresin, 0.44 mg/100 g kadaverin, 0.33 mg/100 g histamin, 0.56 mg/100 g tiramin; Erzincan tulum peynirlerinde ortalama 0.13 mg/100 g triptamin, 0.16 mg/100 g feniletil amin, 0.51 mg/100 g putresin, 0.45 mg/100 g kadaverin, 0.12 mg/100 g histamin, 0.56 mg/100 g tiramin tespit etmiştir. İncelemiş olduğu tüm peynir örneklerinde tespit ettiği toplam biyogen amin değerlerinin sınır değerlerin altında olduğunu belirtmiştir.

Innocente ve arkadaşları (2007), yarı sert İtalyan peynirlerinin biyogenik amin içeriklerini HPLC aracılığıyla incelemiştir. İnceledikleri örneklerde ortalama $11.85 \mu\text{g g}^{-1}$ triptamin, $9.51 \mu\text{g g}^{-1}$ feniletil amin, $75.87 \mu\text{g g}^{-1}$ putresin, $15.56 \mu\text{g g}^{-1}$ kadaverin, $28.55 \mu\text{g g}^{-1}$ histamin, $29.89 \mu\text{g g}^{-1}$ tiramin, $7.71 \mu\text{g g}^{-1}$ spermidin ve $4.46 \mu\text{g g}^{-1}$ spermin tespit etmişlerdir.

Mayer ve arkadaşları (2010), Avusturya’da satılan 58 adet peynir örneğinin (çok sert, sert, yarı sert, mavi damarlı, lor) biyogen amin içeriklerini UPLC aracılığıyla belirlemişlerdir. İnceledikleri örneklerin %13.8’inin histamin içeriğini, %22.4’ünün tiramin içeriğini, %8.6’sının da putresin ve kadaverin içeriğini 10 mg/100 g ’ın üzerinde

bulmuşlardır. İki peynir örneğinin toplam biyogen amin miktarını 194 mg/100 g olarak tespit etmişlerdir. Toplam biyogen amin içeriklerini çok sert peynirler için 0.45 – 28.53 mg/100 g, sert peynirler için 3.78 – 193.82 mg/100 g, yarı sert peynirler için 3.17 – 91.50 mg/100g, mavi damarlı peynirler için 5.10 – 35.40 mg/100g, lor peyniri için de 193.34 mg/100 g olarak belirlemişlerdir.

Andıç ve arkadaşları (2010), otlu peynirlerdeki biyogen amin miktarlarını belirlemişlerdir. İnceledikleri 30 adet otlu peynirde triptamin miktarlarını 0 – 172.6 mg kg⁻¹ arasında, feniletil amin miktarlarını 0 – 100.0 mg kg⁻¹ arasında, putresin miktarlarını 0 – 847.0 mg kg⁻¹ arasında, kadaverin miktarlarını 0 – 1844.5 mg kg⁻¹ arasında, histamin miktarlarını 0 – 681.5 mg kg⁻¹ arasında, tiramin miktarlarını 18 – 1125.5 mg kg⁻¹ arasında, toplam biyogen amin miktarlarını ise 99.5 – 4723.0 mg kg⁻¹ arasında tespit etmişlerdir.

Andıç ve arkadaşları (2011), kaşar peynirlerinde biyogen amin oluşumu üzerine farklı paketlenme metotlarının etkisini araştırmışlardır. Vakumsuz ve vakumlu ambalajlardaki kaşar peynirlerini 180 gün boyunca 4 °C’de bekletmişler ve 30 günlük aralıklarla biyogen amin miktarlarını belirlemişlerdir. Vakumlu ve vakumsuz ambalajlardaki kaşar peynirlerinde tespit edilen biyogen amin miktarları arasında önemli bir fark bulamamışlardır. Bununla birlikte, depolama süresinin artması ile biyogen amin miktarlarında artış gözlemlemişlerdir. 180 gün sonunda vakumlu ve vakumsuz ambalajlarda depolanan kaşar peynirlerinde sırasıyla 11.40 ve 19.80 mg kg⁻¹ tiramin, 2.40 ve 4.48 mg kg⁻¹ histamin, 28.52 ve 174.26 mg kg⁻¹ putresin, 144.39 ve 141.44 mg kg⁻¹ triptamin tespit etmişlerdir. Feniletilamine rastlamamışlar, kadaverine de sadece vakumlu ambalajdaki kaşar peynirlerinde 60. günden itibaren rastlamışlardır. Kadaverin miktarını 180. günde 1.33 mg kg⁻¹ olarak belirlemişlerdir.

Bunkova ve arkadaşları (2013), Çek Cumhuriyeti’nde küçük ölçekli çiftliklerde üretilen peynirlerin biyogen amin içeriklerine bakmışlardır. 55 adet peynir ve 57 adet tereyağı, krema, yoğurt, kefir gibi diğer süt ürünleri olmak üzere toplam 112 örneği raf ömürlerinin sonunda incelemişlerdir. İnceledikleri örneklerin hiçbirinde triptamin ve feniletilamin tespit etmemişler ve histamini de sadece 4 peynir örneğinde (ortalama 25 mg kg⁻¹) saptamışlardır. Spermin ve spermidin miktarları hiçbir örnekte 35 mg kg⁻¹ değerini aşmamıştır. Tiramin, putresin ve kadaverinin olgunlaşması için uzun süre bekletilen veya koyun sütünden üretilen peynirlerde oluştuğunu ifade etmişlerdir.

İnceledikleri peynir örneklerinin yaklaşık %10'unda toplam biyojenik amin miktarının 200 mg kg⁻¹ değerini aştığını ve bu miktarın toksikolojik açıdan anlamlı olduğunu vurgulamışlardır.

Fiechter ve arkadaşları (2013), çeşitli lor peynirlerinin biyojen amin içeriklerini UPLC aracılığıyla incelemişlerdir. Peynirlerin histamin içeriklerini 0.4 – 50.9 mg/100 g, tiramin içeriklerini 0.5 – 159.7 mg/100 g, putresin içeriklerini 0.2 – 84.0 mg/100 g, kadaverin içeriklerini 0.3 – 126.8 mg/100 g, triptamin içeriklerini 1.3 – 16.1 mg/100 g, toplam biyojen amin içeriklerini ise 0.5 – 312.3 mg/100 g olarak saptamışlardır.

Schirone ve arkadaşları (2013), koyun sütünden üretilen, yüksek yağ içerikli, sert İtalyan peyniri (Pecorino) örneklerinin biyojen amin içeriklerini belirlemişlerdir. Kültür kullanmadan, geleneksel yöntemlerle üretilen peynirlerden rastgele 12 tane alarak incelemişlerdir. En yüksek toplam biyojen amin içeriğini 5860.6 mg kg⁻¹ olarak, en düşük toplam biyojen amin miktarını da 10.6 mg kg⁻¹ olarak bulmuşlardır. İnceledikleri örneklerde 2-feniletilamin (0 - 232.4 mg kg⁻¹), putresin (0 - 986.0 mg kg⁻¹), kadaverin (0 - 2127.6 mg kg⁻¹), histamin (0 - 761.4 mg kg⁻¹) ve tiramin (0 - 1771.3 mg kg⁻¹) tespit etmişler, ancak spermin ve spermidine hiçbir örnekte rastlamamışlardır.

Eleiwa ve arkadaşları (2013), farklı tip Mısır peynirlerinde biyojen amin oluşumunu incelemişlerdir. Düşük hijyen koşullarında üretilen Kariesh peynirlerinin ortalama tiramin, histamin, kadaverin, putresin konsantrasyonlarını sırasıyla 29.64 mg/100 g, 14.73 mg/100 g, 9.91 mg/100 g, 7.81 mg/100 g; yüksek hijyen koşullarında üretilenlerde ise ortalama tiramin, histamin, kadaverin, putresin konsantrasyonlarını sırasıyla 17.48 mg/100 g, 11.26 mg/100 g, 5.61 mg/100 g, 4.58 mg/100 g olarak bulmuşlardır. Düşük hijyen koşullarında üretilen Cheddar peynirlerinin ortalama tiramin, histamin, kadaverin, putresin konsantrasyonlarını sırasıyla 25.37 mg/100 g, 15.62 mg/100 g, 8.46 mg/100 g, 13.40 mg/100 g; yüksek hijyen koşullarında üretilenlerde ise ortalama tiramin, histamin, kadaverin, putresin konsantrasyonlarını sırasıyla 14.10 mg/100 g, 13.78 mg/100 g, 5.04 mg/100 g, 10.61 mg/100 g olarak belirlemişlerdir. Düşük hijyen koşullarında üretilen Romano peynirlerinin ortalama tiramin, histamin, kadaverin, putresin konsantrasyonlarını sırasıyla 18.51 mg/100 g, 22.96 mg/100 g, 6.57 mg/100 g, 4.79 mg/100 g; yüksek hijyen koşullarında üretilenlerde ise ortalama tiramin, histamin, kadaverin, putresin konsantrasyonlarını

sırasıyla 12.86 mg/100 g, 18.35 mg/100 g, 3.28 mg/100 g, 3.14 mg/100 g olarak tespit etmişlerdir.

El-Zahar (2014), Mısır peynirlerinin biyojen amin içeriklerinin olgunlaşma ve depolama sürelerine bağlı olarak nasıl değiştikleri ile ilgili bir çalışma yapmıştır. Mish, Ras ve Blue peynirlerin toplam biyojen amin içeriklerini sırasıyla 270 – 1300, 340 – 980, 210 – 700 mg kg⁻¹ olarak belirlemiştir. Depolama süresinin etkisini incelemek amacıyla, Mish peynirlerini 6 ile 48 ay arasında, Ras peynirlerini 6 ile 24 ay arasında, Blue peynirleri de 6 ile 12 arasında bekletmiş ve ara ara biyojen amin seviyelerini ölçmüştür. Tüm peynirlerde, bekleme süresinin artması ile biyojen amin miktarlarının da arttığı gözlenmiştir.

Mayer ve Fiechter (2018), Avusturya’da satılan sert ve yarı sert peynirlerde ortalama histamin miktarını 4.63 mg/100 g, tiramin miktarını 8.30 mg/100 g, putresin miktarını 5.13 mg/100 g, kadaverin miktarını 4.23 mg/100 g, triptamin miktarını 1.31 mg/100 g, toplam biyojen amin miktarını da 23.60 mg/100 g olarak belirlemişlerdir. En yüksek değerleri ise 115.97 mg/100 g histamin, 159.70 mg/100 g tiramin, 84.00 mg/100 g putresin, 126.80 mg/100 g kadaverin, 31.22 mg/100 g triptamin ve 312.55 mg/100 g toplam biyojen amin olarak bulmuşlardır.

Liu ve arkadaşları (2018), peynirlerde bulunan biyojen aminlerin HPLC ile belirlenmesinde kullanılan türevlendirme yöntemlerini karşılaştırmışlardır. Türevlendirme reaktifi olarak dansil klorür, 9-florenilmetoksikarbonil klorür, benzoil klorür ve dabsil klorür kullanmışlardır. Dansil ve benzoil klorür kullanımının HPLC ile biyojen amin tayininde daha uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Bu amaçla, Çin’de yerel dükkanlarda satılan pastörize inek sütünden üretilmiş 10 adet peynir almışlardır. 9-florenilmetoksikarbonil ve dabsil klorür ile türevlendirme yaptıklarında peynir örneklerinde tespit ettikleri histamin, putresin, kadaverin ve tiramin miktarlarının çok daha düşük bulunduğunu belirtmişlerdir.

Diler ve arkadaşları (2018), ısıl işlem ve olgunlaştırma süresinin ezine peynirlerinde biyojen amin oluşumu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çiğ süte 65 °C’de 10 ve 30 dakika ısıl işlem uygulayarak ezine peyniri üretmişlerdir. Biyojen amin oluşumu üzerine ısıl işlem süresinin etkisinin önemsiz olduğunu, ancak olgunlaştırma süresinin etkisinin önemli olduğunu belirlemişlerdir. Olgunlaştırmanın ilk üç ayında ezine peynirlerinde histamin bulunmadığını, üçüncü aydan sonra histamin miktarının

artmaya başladığını ve 12 ay sonunda 49.67 mg kg⁻¹ düzeyine ulaştığını saptamışlardır. Putresinin de benzer şekilde, başlangıçta olmadığını 4. ay ile 12. ay arasında artış göstererek 136.95 mg kg⁻¹ düzeyine ulaştığını ifade etmişlerdir. Tiramin, triptamin ve feniletil aminin de ikinci aydan sonra artmaya başladığını, tiramin ve triptamin için 8. aydan itibaren, feniletil amin için de 10. aydan itibaren artışların önemli olduğunu, olgunlaştırmanın sonunda sırasıyla 50.21 mg kg⁻¹, 33.78 mg kg⁻¹ ve 65.37 mg kg⁻¹ düzeylerine ulaştıklarını bulmuşlardır.

Kandasamy ve arkadaşları (2021), Kore’de üretilen farklı peynir çeşitlerinin biyojen amin içeriklerini incelemişlerdir. Taze peynirlerde ortalama 1 mg kg⁻¹ histamin, 2 mg kg⁻¹ triptamin, 4 mg kg⁻¹ β-feniletil amin, 1 mg kg⁻¹ putresin, 15 mg kg⁻¹ spermin, sert/yarı sert peynirlerde ortalama 3 mg kg⁻¹ triptamin, 5 mg kg⁻¹ β-feniletil amin, 4 mg kg⁻¹ kadaverin, 4 mg kg⁻¹ histamin, 5 mg kg⁻¹ tiramin, 5 mg kg⁻¹ spermidin ve 5 mg kg⁻¹ spermin, hellim peynirlerinde sadece 11.21 – 13.16 mg kg⁻¹ arasında spermin, quark peynirlerinde sadece ortalama 15.10 mg kg⁻¹ spermin, çökeleklerde ortalama 12.04 mg kg⁻¹ triptamin ve 14.80 mg kg⁻¹ spermin, cheddar peynirlerinde ortalama 65.19 mg kg⁻¹ triptamin, 16.87 mg kg⁻¹ β-feniletil amin, 82.63 mg kg⁻¹ tiramin, 23.17 mg kg⁻¹ spermidin, 69.86 mg kg⁻¹ spermin, gouda peynirlerinde 0 - 26.20 mg kg⁻¹ triptamin, 11.89 – 22.57 mg kg⁻¹ β-feniletil amin, 17.68 – 92.47 mg kg⁻¹ kadaverin, 9.66 – 111.18 mg kg⁻¹ histamin, 59.34 – 70.77 mg kg⁻¹ tiramin, 0 – 9.85 mg kg⁻¹ spermidin, 98.76 – 141.33 mg kg⁻¹ spermin tespit etmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde Adı	Üretici Firma	Katalog No
Amil alkol	Merck	807500
Deniz kumu	Merck	107711
Amonyum asetat	Merck	101116
Hidroklorik asit	Sigma - Aldrich	30721
Sülfürik asit	Merck	112080
Gümüş nitrat	Merck	101512
Sodyum hidroksit	Merck	106462
Fenolftalein	Merck	107233
Borik asit	Merck	100165
Asetonitril	Merck	100030
Potasyum dikromat	Merck	104864
Perklorik asit	Sigma - Aldrich	30755
Sodyum bikarbonat	Merck	36486
Dansil klorür	Sigma - Aldrich	605652
Triklorasetik asit	Merck	100807
Kadaverin	Sigma - Aldrich	D22606
Histamin	Sigma - Aldrich	H7125
Tiramin	Sigma - Aldrich	T90344
Putresin	Sigma - Aldrich	P5780
Feniletilamin	Sigma - Aldrich	128945
Spermidin	Sigma - Aldrich	S2626
Triptamin	Sigma - Aldrich	193747

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Cihaz	Marka	Model
Saf su cihazı	New Human Power	New Human Power I
Hassas terazi	Radwag	AS 220/C/2
Santrifüj	Hettich Zentrifügen	EBA 20
Gerber Santrifüj	Funke	SC-50
İnkübatör	Redline	RE115
Su banyosu	MIPRO	B L.2.7
Azot protein tayin cihazı	Gerhardt Vapodest	20S
HPLC cihazı	Shimadzu Prominence	CBM 20A

3.2. Yöntem

3.2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan çözeltiler aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır.

- **250 ppm’lik spermidin çözeltisi** : 25 mg spermidin alınıp 100 ml 0.1 M amonyum asetat: asetonitril (1:1) karışımında çözülerek hazırlanmıştır.
- **250 ppm’lik putresin çözeltisi** : 25 mg putresin alınıp 100 ml 0.1 M amonyum asetat: asetonitril (1:1) karışımında çözülerek hazırlanmıştır.
- **250 ppm’lik kadaverin çözeltisi** : 25 mg kadaverin alınıp 100 ml 0.1 M amonyum asetat: asetonitril (1:1) karışımında çözülerek hazırlanmıştır.
- **250 ppm’lik histamin çözeltisi** : 25 mg histamin alınıp 100 ml 0.1 M amonyum asetat: asetonitril (1:1) karışımında çözülerek hazırlanmıştır.
- **250 ppm’lik triptamin çözeltisi** : 25 mg triptamin alınıp 100 ml 0.1 M amonyum asetat: asetonitril (1:1) karışımında çözülerek hazırlanmıştır.
- **250 ppm’lik tiramin çözeltisi** : 25 mg tiramin alınıp 100 ml 0.1 M amonyum asetat: asetonitril (1:1) karışımında çözülerek hazırlanmıştır.

- **250 ppm’lik feniletil amin çözeltisi :** 0.026 ml feniletil amin alınıp 100 ml’ye 0.1 M amonyum asetat: asetonitril (1:1) karışımı ile tamamlanmıştır.
- **0.1 M HCl çözeltisi :** %37’lik (d: 1.2 g ml⁻¹) HCl’den 8.22 ml alınarak saf su ile 1 L’ye tamamlanmıştır.
- **2 M NaOH çözeltisi :** 8 g NaOH saf suda çözüldükten sonra 100 ml’ye seyreltilmiştir.
- **0.1 N NaOH çözeltisi :** 1 g NaOH saf suda çözüldükten sonra 250 ml’ye seyreltilmiştir.
- **0.1 M amonyum asetat çözeltisi :** 7.7 g CH₃COONH₄ saf suda çözüldükten sonra 1 L’ye tamamlanmıştır.
- **0.1 N AgNO₃ çözeltisi :** 4.25 g AgNO₃ saf suda çözüldükten sonra 250 ml’ye tamamlanmıştır.

3.2.2. Örneklerin Temin Edilmesi

20 çeşit peynir örneği (sünme peynir, misket peyniri, testi peyniri, künefeli peynir, sürk peyniri, küflü peynir, örgü peyniri, çubuk peynir, dil peyniri, eski kaşar peyniri, taze kaşar peyniri, tam yağlı beyaz peynir, yarım yağlı beyaz peynir, parmesan peyniri, yoğurtlu peynir, kimyonlu Gouda peyniri, Gouda peyniri, Edam peyniri, mavi damarlı peynir, vegan peynir) yerel peynir ve süt ürünleri satan dükkanlardan ve marketlerden temin edilmiştir.

3.2.3. Peynir Örneklerinin Analize Hazırlanması

25 g peynir örneğinin üzerine 25 ml 0.1 M HCl eklenmiştir. Homojenize edilen karışım 4000 rpm’de 4 °C’de 20 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Üst faz alınıp üzerine 100 µL 2 M NaOH, 150 µL doymuş NaHCO₃ ve 1 ml dansil klorür eklenmiştir. Karışım 40 °C’de 45 dakika inkübe edilmiştir. Sonra 10 dakika oda sıcaklığında bekletilmiştir. Üzerine 50 µL %25’lik NH₃ eklenmiş ve 30 dakika daha oda sıcaklığında bekletilmiştir. Üzerine 5 ml 0.1 M amonyum asetat: asetonitril (1:1) karışımı eklenmiştir. 0.45 µm’lik filtreden geçirilip HPLC sistemine enjekte edilmiştir (Köse ve ark., 2011).

3.2.4. Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması

Her bir biyogen aminin (spermidin, putresin, kadaverin, histamin, triptamin, tiramin, feniletil amin) 5 - 250 mg L⁻¹ konsantrasyonları arasında standart çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden yararlanılarak kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur

3.2.5. HPLC Analizi

HPLC analizi Shimadzu Prominence CBM 20A cihazında gerçekleştirilmiştir. C-18 ters faz kolonu (5 µm, 250 x 4.6 mm) kullanılmıştır. Hareketli faz olarak 0.1 M amonyum asetat (A): asetonitril (B) karışımı kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 40 °C ve akış hızı 1 ml dak⁻¹ olacak şekilde ayarlanmıştır. Diyot dizi dedektörü (DAD) kullanılmıştır. Tüm analizler üçer kez tekrarlanmıştır. Gradient elüsyonu uygulanmış olup, program aşağıda verilmiştir.

Süre (dak)	A (%)	B (%)
1	80	20
25	50	50
40	20	80

3.2.6. Peynir Örneklerinde Fiziko - Kimyasal Analizler

3.2.6.1 Kuru Madde Tayini

İçlerinde bir miktar deniz kumu bulunan porselen krozeler 105 °C'ye ayarlanmış etüve konularak sabit tartıma getirilmiştir. Desikatörde soğutulduktan sonra daraları alınmıştır. Parçalanarak homojen hale getirilen peynir örneklerinden 3'er gram tartılarak porselen krozelere aktarılmış ve deniz kumu ile iyice karışmaları sağlanmıştır. Ardından, 105 °C'deki etüvde 4 saat süreyle bekletilmişlerdir. Süre sonunda desikatörde bekletildikten sonra tartılmışlardır. Bu işlem son iki tartım arasındaki fark 0.5 mg'dan az oluncaya kadar sürdürülmüştür. Sonra aşağıdaki formülden yararlanılarak kuru madde miktarları hesaplanmıştır (MEB, 2012).

$$\%Kuru Madde = \frac{m_1 - m}{m_2 - m} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

$m_1 = \text{Kurutulmuş deney numunesi ile birlikte krozenin ağırlığı (g)}$

$m = \text{Boş krozenin ağırlığı (g)}$

$m_2 = \text{Deney numunesi ile birlikte krozenin ağırlığı (g)}$

3.2.6.2 Yağ Tayini

Yağ tayininde peynir bütirometresi kullanılmıştır. Parçalanarak homojen hale getirilen peynir örneklerinden 3 gram tartılarak bütirometrenin tıvacında takılı olan tartma kabına konulmuştur. Bütirometrenin 2/3'ünü kaplayana ve tartma düzeni tamamen asitle çevrilene kadar sülfürik asit çözeltisi (%61.72'lik) eklenmiştir. Sonra bütirometre 60-70 °C'deki su banyosunda 1 saat süreyle bekletilmiş, arada alt üst edilerek peynir örneklerinin asitle parçalanması sağlanmıştır. Bütirometre su banyosundan çıkartılıp iyice çalkalandıktan sonra 1 ml amil alkol ve taksimatlı kısma kadar sülfürik asit çözeltisi eklenmiştir. Sonra, 10 dakika süreyle Gerber santrifüjü aracılığıyla santrifüjlenmiştir. Ardından 60 °C'deki su banyosunda 5 dakika daha bekletilmiştir. Bütirometrenin taksimatlı kısmından yağ miktarı okunmuştur (Kiraz, 2018).

3.2.6.3 Tuz Tayini

Peynir örneklerinden 5'er gram tartılarak sıcak saf suda 10 dakika bekletilmiş ve bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır. Böylece tuzun suya geçmesi sağlanmıştır. Birkaç kez bu işlem tekrarlanmış ve sular birleştirilerek 500 ml'ye tamamlanmıştır. Filtre kâğıdından süzülerek bir erlene 25 ml alınmıştır. Üzerine birkaç damla %5'lik K_2CrO_4 çözeltisi damlatılarak 0.1 N $AgNO_3$ çözeltisi ile kiremit kırmızısı renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Aşağıdaki formülden yararlanılarak tuz yüzdesi hesaplanmıştır (Demirci ve Gündüz, 2004).

$$\%Tuz = \frac{VxNx58.5}{mx1000} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

$V = \text{Titrasyonda sarf edilen gümüş nitratin hacmi (ml)}$

$N = \text{Gümüş nitratin normalitesi}$

$m = \text{Alınan örnek miktarı (g)}$

3.2.6.4 Asitlik Tayini

Peynir örneklerinden 10'ar gram tartılıp 40 °C'deki saf suda iyice ezilmişlerdir. Birkaç kez su eklenmiş ve sular birleştirilerek 100 ml'ye tamamlanmıştır. Filtre kâğıdından süzülerek bir erlene 25 ml alınmıştır. Üzerine birkaç damla %1'lik fenolftalein eklenerek 0.1 N NaOH ile pembe renk oluşuncaya kadar titre edilmiştir. Aşağıdaki formülden yararlanılarak tuz yüzdesi hesaplanmıştır (Demirci ve Gündüz, 2004).

$$\%Laktik\ Asit = \frac{VxNx90}{mx1000} \times 100 \quad (3.3)$$

Burada;

V = Titrasyonda sarf edilen sodyum hidroksidin hacmi (ml)

N = Sodyum hidroksidin normalitesi

m = Alınan örnek miktarı (g)

3.2.6.5 pH Değerlerinin Belirlenmesi

Parçalanarak homojen hale getirilen peynir örneklerinden 10'ar gram tartılarak üzerlerine 10'ar ml saf su eklenmiştir. İyice karıştırıldıktan sonra pH metre aracılığıyla pH değerleri ölçülmüştür (Kiraz, 2018).

3.2.6.6 Protein Tayini

Protein tayininde toplam azot Kjeldahl yöntemi kullanılmıştır. Kjeldahl tüplerine 3'er gram peynir örneği konularak üzerlerine 25 ml der. H₂SO₄ ve 2 adet Kjeldahl tableti eklenmiştir. Tüpler yakma ünitesine bağlanmış ve tüp içeriği berraklaşana kadar yakma işlemi sürdürülmüştür. Yakma işleminin ardından destilasyon işlemine geçilmiş ve destilat %4'lük 50 ml borik asit içerisine toplanmıştır. Bu arada 80 ml saf su ve 50 ml %40 lık NaOH çözeltisi eklenmiştir. Toplanan destilat 0.1 N HCl ile bromo krezol yeşili indikatörlüğünde gri-leylak renk elde edilinceye kadar titre edilmiştir. %azot değeri aşağıdaki formülden yararlanılarak hesaplanmıştır (Şanlıdere Aloglu, 2010).

$$\%Azot = \frac{VxNx14}{mx1000} \times 100 \quad (3.4)$$

Burada;

$V = \text{Titrasyonda sarf edilen HCl'nin hacmi (ml)}$

$N = \text{HCl'nin normalitesi}$

$m = \text{Alınan örnek miktarı (g)}$

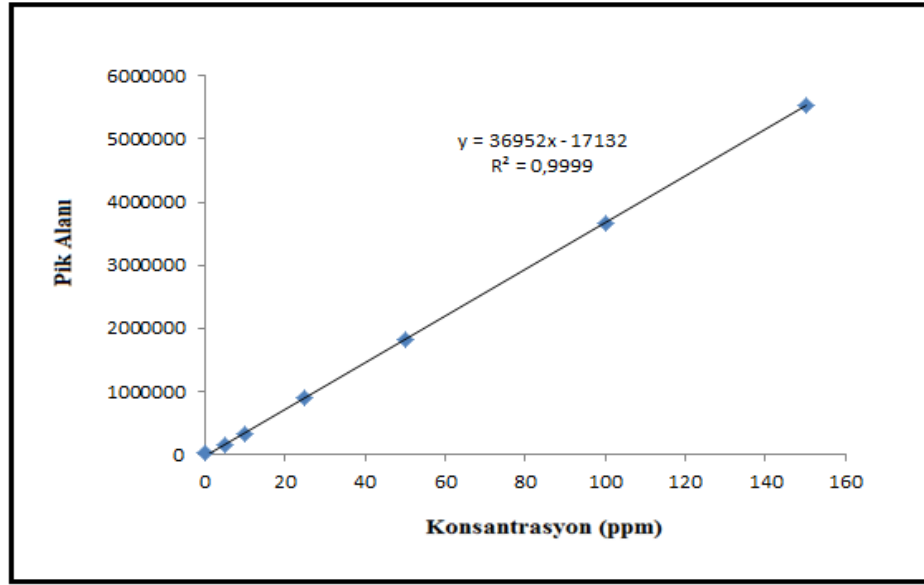
Bulunan değer 6.38 faktörü ile çarpılarak peynir örneklerinin protein miktarları belirlenmiştir.



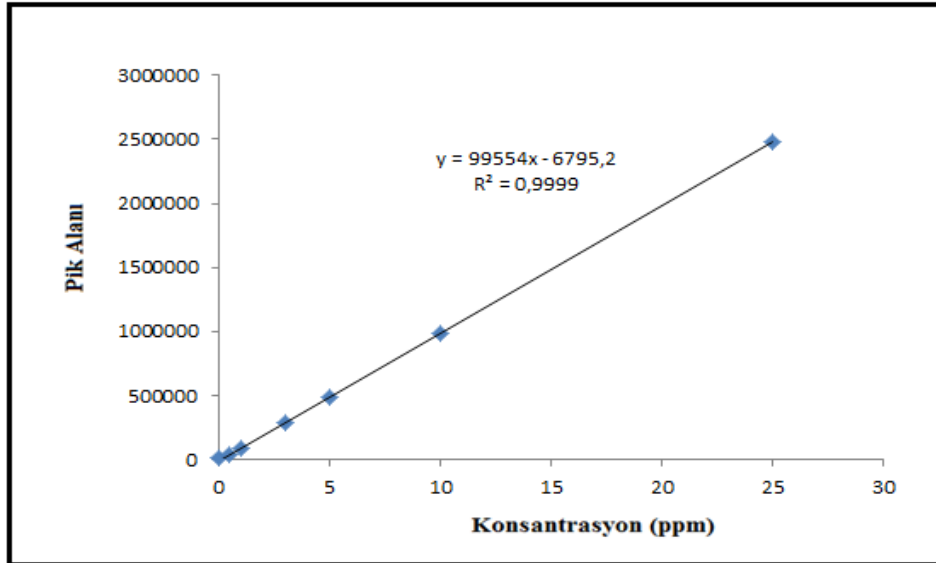
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. İncelenen Biyojen Aminlere Ait Kalibrasyon Grafikleri

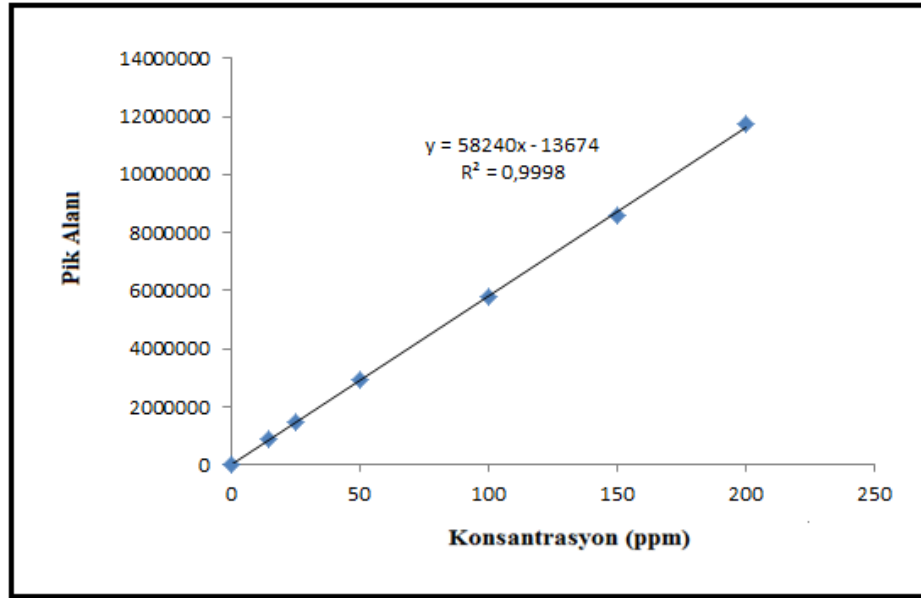
İncelenen biyojen aminlere ait kalibrasyon grafikleri Şekil 4.1 – 4.6’da gösterilmiştir.



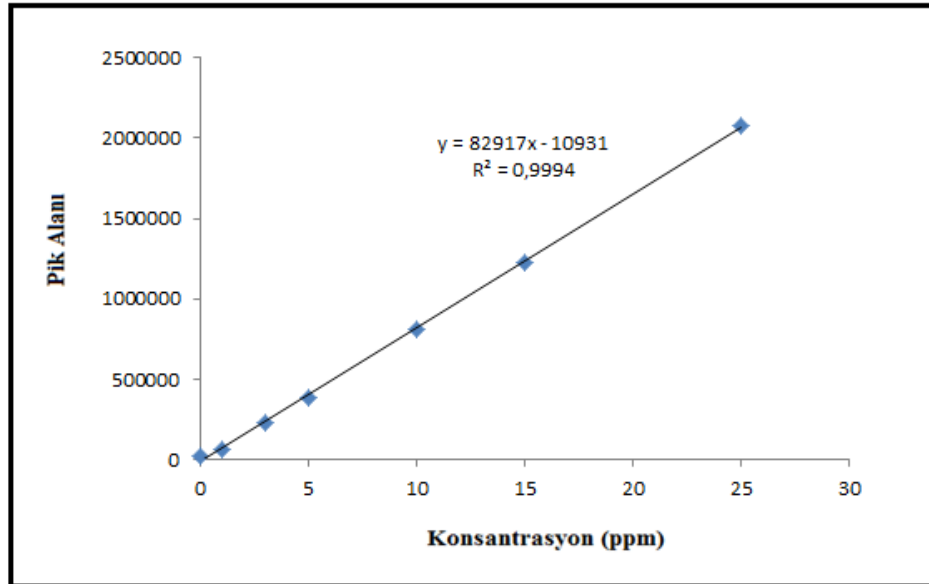
Şekil 4.1. Spermidine ait kalibrasyon grafiği



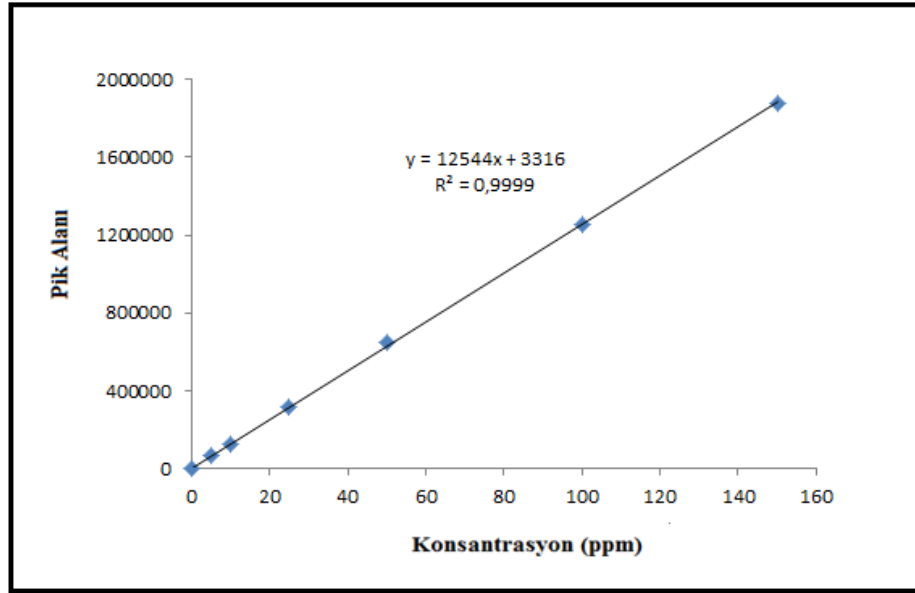
Şekil 4.2. Putresine ait kalibrasyon grafiği



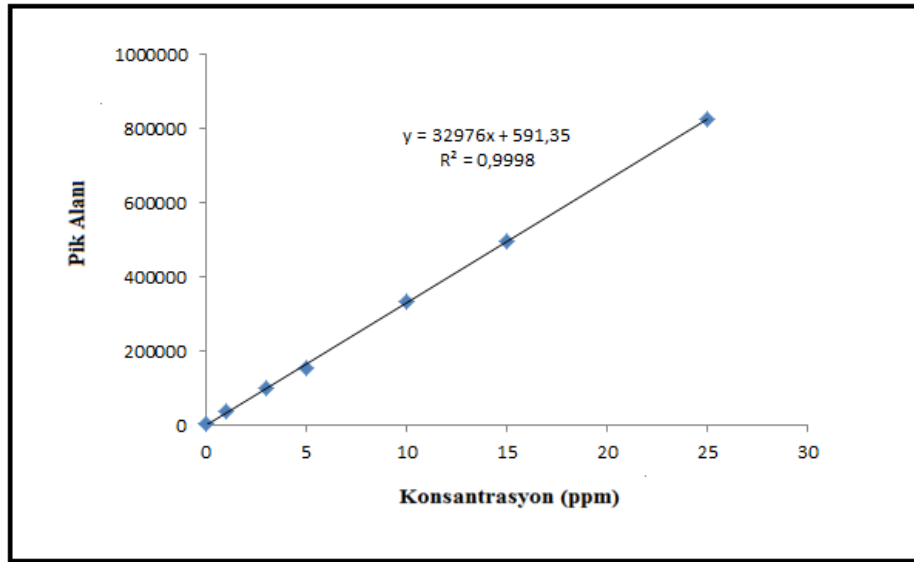
Şekil 4.3. Kadaverine ait kalibrasyon grafiği



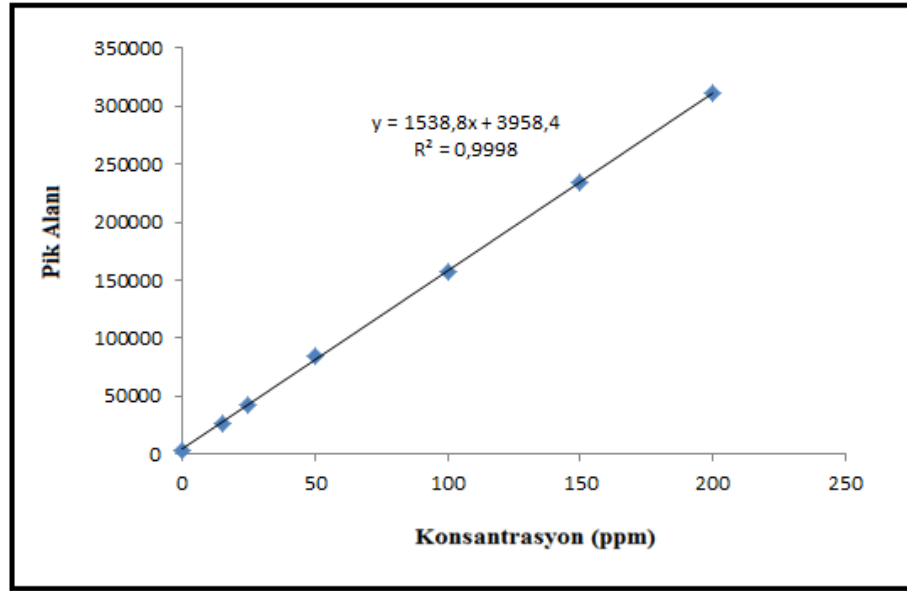
Şekil 4.4. Histamine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.5. Triptamine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.6. Tiramine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.7. Feniletil amine ait kalibrasyon grafiği

4.2. İncelenen Biyojen Aminlere Ait LOD, LOQ Değerleri ve Alıkonma Süreleri

İncelenen biyojen aminlere ait LOD, LOQ değerleri ve alıkonma süreleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Materyal ve Yöntem Kısımında tanımlanan HPLC analiz koşullarında hazırlanan standart biyojen amin çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada spermidinin 12.5 dakikada, putresinin 16.2 dakikada, kadaverinin 17.5 dakikada, histaminin 20.8 dakikada, triptaminin 25.3 dakikada, tiraminin 26.0 dakikada, feniletil aminin 27.2 dakikada geldiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. İncelenen biyojen aminlere ait LOD, LOQ değerleri ve alıkonma süreleri

Biyojen Amin	Alıkonma Süresi (dak)	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)
Spermidin	12.5	0.018	0.059
Putresin	16.2	0.014	0.046
Kadaverin	17.5	0.010	0.033
Histamin	20.8	0.005	0.016
Triptamin	25.3	0.005	0.016
Tiramin	26.0	0.019	0.063
Feniletil amin	27.2	0.950	3.135

4.3. Peynir Örneklerinde Tespit Edilen Biyojen Aminler ve Miktarları

Otuz gün boyunca 4 °C’de buzdolabında bekletildikten sonra analiz edilen peynir örneklerinde tespit edilen biyojen aminler ve miktarları Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. İncelenen peynir örneklerinde ortalama spermidin konsantrasyonları 6.19 – 101.55 mg kg⁻¹ arasında değişirken, en yüksek değerler mavi damarlı peynir (101.55 mg kg⁻¹) ve edam peynirinde (47.21 mg kg⁻¹) tespit edilmiştir. Ortalama putresin konsantrasyonlarının 0.84 – 25.96 mg kg⁻¹ arasında değiştiği, en yüksek putresin konsantrasyonlarının mavi damarlı peynir (25.96 mg kg⁻¹) ve vegan peynirde (14.22 mg kg⁻¹) bulunduğu, diğer örnekler için elde edilen sonuçların birbirine yakın oldukları görülmüştür. Ortalama kadaverin konsantrasyonları 17.66 – 157.81 mg kg⁻¹ arasında bulunurken, en yüksek değerler yine mavi damarlı peynir (157.81 mg kg⁻¹) ve edam (112.95 mg kg⁻¹), parmesan (112.88 mg kg⁻¹) ve vegan (112.76 mg kg⁻¹) peynirlerinde saptanmıştır. Ortalama histamin konsantrasyonları 2.57 – 13.46 mg kg⁻¹ arasında saptanmış ve en yüksek histamin konsantrasyonlarına mavi damarlı peynir (13.46 mg kg⁻¹) ve vegan peynirde (5.14 mg kg⁻¹) rastlanmıştır. Diğer örnekler için elde edilen değerler birbirine yakın bulunmuştur. Ortalama triptamin konsantrasyonları 1.36 – 49.55 mg kg⁻¹ arasında belirlenirken, en yüksek miktarlar künefelik peynir (49.55 mg kg⁻¹) ve misket peynirinde (31.64 mg kg⁻¹) tespit edilmiştir. Ortalama tiramin konsantrasyonları 0.68 – 8.42 mg kg⁻¹ arasında, en yüksek tiramin konsantrasyonları ise testi peyniri (8.42 mg kg⁻¹) ve çubuk peynirde (8.34 mg kg⁻¹) bulunmuştur. Ortalama feniletil amin konsantrasyonları 9.25 – 229.89 mg kg⁻¹ arasında belirlenmiş olup, en yüksek konsantrasyonlara küflü peynir (229.89 mg kg⁻¹) ve çubuk peynirde (170.82 mg kg⁻¹) rastlanmıştır. Toplam biyojen amin konsantrasyonları ise, 57.00 – 432.41 mg kg⁻¹ arasında tespit edilmiştir. Toplam biyojen amin konsantrasyonlarının en yüksek bulunduğu örnekler mavi damarlı peynir (432.41 mg kg⁻¹) ve küflü peynir (314.45 mg kg⁻¹) olmuştur. Toplam biyojen amin konsantrasyonları eski kaşar peynirinde (57.00 mg kg⁻¹) ve örgü peynirinde (97.57 mg kg⁻¹) en düşük olarak bulunmuştur. İncelenen tüm peynir örneklerinde biyojen aminlerin tamamı tespit edilmiştir.

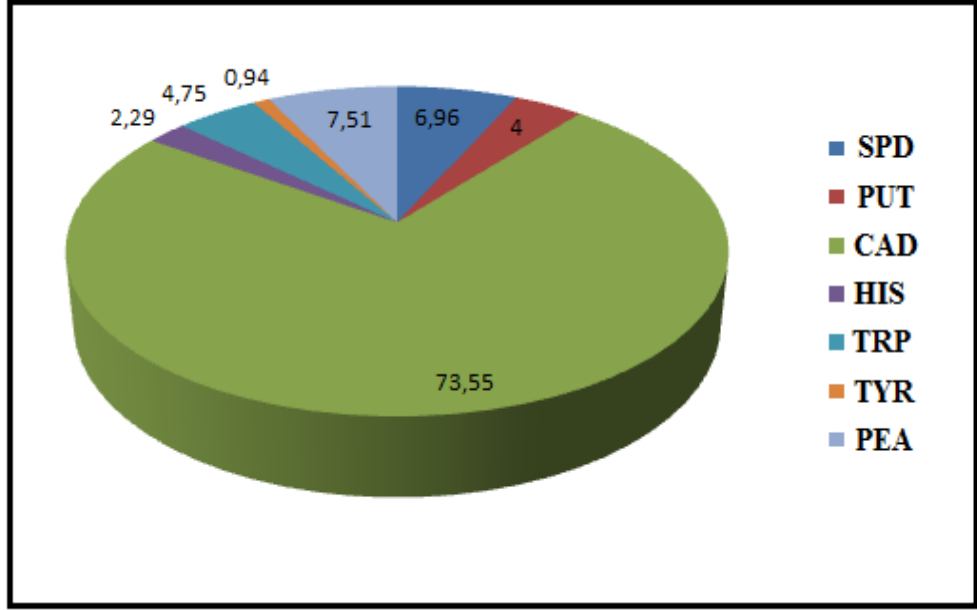
Çizelge 4.2. İncelenen peynir örneklerinde tespit edilen biyojen aminler ve miktarları (N=3)

Örnek	Spermidin (mg kg ⁻¹)	Putresin (mg kg ⁻¹)	Kadaverin (mg kg ⁻¹)	Histamin (mg kg ⁻¹)	Triptamin (mg kg ⁻¹)	Tiramin (mg kg ⁻¹)	Feniletilamin (mg kg ⁻¹)	Toplam (mg kg ⁻¹)
Sünme peynir	8.57 ± 0.02	4.92 ± 0.01	90.54 ± 0.2	2.82 ± 0.004	5.85 ± 0.01	1.15 ± 0.002	9.25 ± 0.02	123.10 ± 0.2
Misket peyniri	7.18 ± 0.02	1.07 ± 0.002	87.35 ± 0.1	4.08 ± 0.01	31.64 ± 0.06	3.36 ± 0.005	85.24 ± 0.1	219.92 ± 0.1
Testi peyniri	6.68 ± 0.01	0.89 ± 0.001	109.90 ± 0.2	4.74 ± 0.01	11.82 ± 0.02	8.42 ± 0.02	145.68 ± 0.2	288.13 ± 0.3
Künefeli peynir	8.17 ± 0.02	6.16 ± 0.01	92.37 ± 0.2	3.74 ± 0.006	49.55 ± 0.08	5.91 ± 0.01	46.63 ± 0.08	212.53 ± 0.2
Sürk peyniri	6.19 ± 0.01	0.91 ± 0.001	94.16 ± 0.2	2.57 ± 0.004	1.36 ± 0.002	2.80 ± 0.004	69.22 ± 0.1	177.21 ± 0.2
Küflü peynir	14.04 ± 0.03	4.09 ± 0.01	57.15 ± 0.08	2.73 ± 0.004	4.20 ± 0.01	2.35 ± 0.004	229.89 ± 0.4	314.45 ± 0.4
Örgü peyniri	6.93 ± 0.01	1.11 ± 0.002	57.75 ± 0.08	2.70 ± 0.004	4.86 ± 0.01	1.40 ± 0.002	22.82 ± 0.04	97.57 ± 0.09
Çubuk peynir	14.42 ± 0.03	1.43 ± 0.002	75.03 ± 0.09	3.50 ± 0.006	4.26 ± 0.01	8.34 ± 0.02	170.82 ± 0.3	277.80 ± 0.3
Dil peyniri	6.39 ± 0.01	0.84 ± 0.001	90.97 ± 0.2	3.12 ± 0.005	13.33 ± 0.02	1.37 ± 0.002	33.32 ± 0.06	149.34 ± 0.2
Eski kaşar peyniri	10.70 ± 0.02	1.12 ± 0.002	17.66 ± 0.03	3.53 ± 0.006	4.38 ± 0.01	0.68 ± 0.001	18.93 ± 0.03	57.00 ± 0.05
Taze kaşar peyniri	8.76 ± 0.02	0.92 ± 0.001	68.81 ± 0.1	3.23 ± 0.005	5.16 ± 0.01	1.23 ± 0.002	18.90 ± 0.03	107.01 ± 0.1
Tam yağlı beyaz peynir	6.56 ± 0.01	0.95 ± 0.001	105.99 ± 0.2	2.67 ± 0.004	3.29 ± 0.005	3.08 ± 0.005	74.94 ± 0.1	197.48 ± 0.2
Yarım yağlı beyaz peynir	7.29 ± 0.01	1.01 ± 0.002	49.19 ± 0.08	3.51 ± 0.006	6.64 ± 0.01	1.52 ± 0.002	80.98 ± 0.2	150.14 ± 0.2

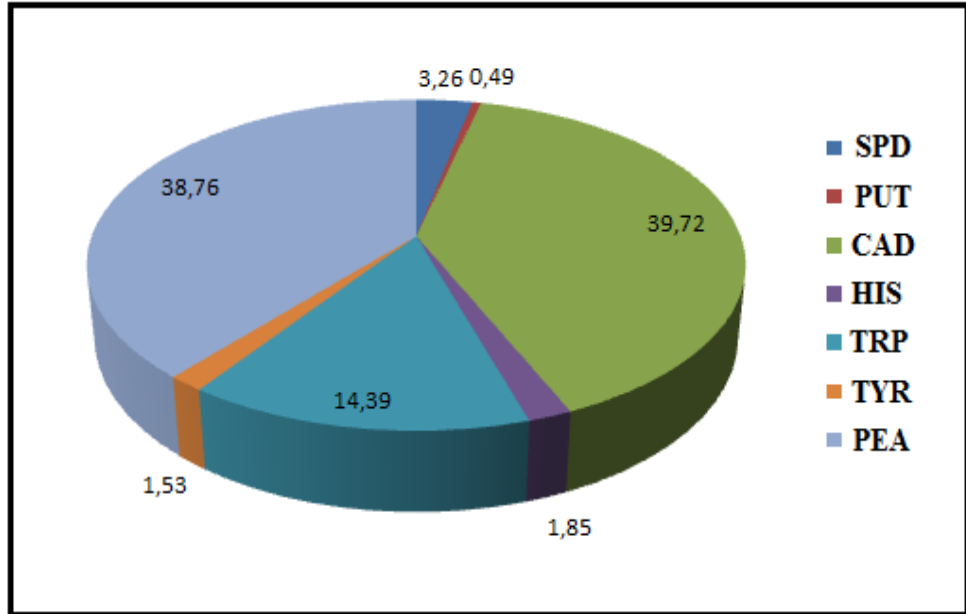
Çizelge 4.2. (Devamı) İncelenen peynir örneklerinde tespit edilen biyojen aminler ve miktarları (N=3)

Örnek	Spermidin (mg kg ⁻¹)	Putresin (mg kg ⁻¹)	Kadaverin (mg kg ⁻¹)	Histamin (mg kg ⁻¹)	Triptamin (mg kg ⁻¹)	Tiramin (mg kg ⁻¹)	Feniletilamin (mg kg ⁻¹)	Toplam (mg kg ⁻¹)
Parmesan peyniri	7.72 ± 0.01	5.96 ± 0.01	112.88 ± 0.2	3.41 ± 0.005	5.05 ± 0.01	3.11 ± 0.005	72.81 ± 0.1	210.94 ± 0.2
Yoğurtlu peynir	7.05 ± 0.01	1.14 ± 0.002	90.46 ± 0.2	2.94 ± 0.004	4.55 ± 0.01	5.89 ± 0.01	21.72 ± 0.04	133.75 ± 0.2
Kimyonlu Gouda peyniri	9.61 ± 0.02	1.62 ± 0.002	103.36 ± 0.2	3.60 ± 0.006	3.72 ± 0.006	5.85 ± 0.01	93.29 ± 0.2	221.05 ± 0.3
Gouda peyniri	7.92 ± 0.01	1.70 ± 0.002	84.40 ± 0.1	3.97 ± 0.006	3.10 ± 0.004	2.71 ± 0.004	53.98 ± 0.09	157.78 ± 0.1
Edam peyniri	47.21 ± 0.08	2.82 ± 0.004	112.95 ± 0.2	3.04 ± 0.005	2.76 ± 0.004	2.69 ± 0.004	58.04 ± 0.1	229.51 ± 0.2
Mavi damarlı peynir	101.55 ± 0.2	25.96 ± 0.05	157.81 ± 0.3	13.46 ± 0.03	4.42 ± 0.01	2.02 ± 0.004	127.19 ± 0.2	432.41 ± 0.4
Vegan peynir	16.11 ± 0.04	14.22 ± 0.03	112.76 ± 0.2	5.14 ± 0.01	8.62 ± 0.02	5.20 ± 0.01	106.30 ± 0.2	268.35 ± 0.3

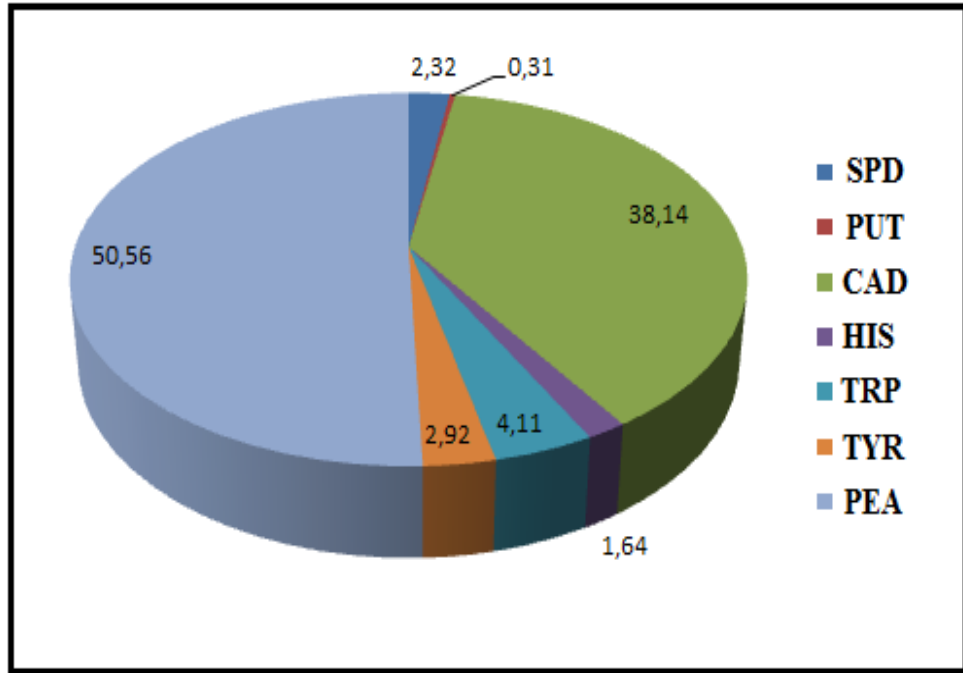
İncelenen peynir örneklerinde tespit edilen biyojen aminler ve yüzdeleri daha net bir şekilde görülmesi açısından pasta dilimi grafikleri ile gösterilmiştir (Şekil 4.8 – 4.27).



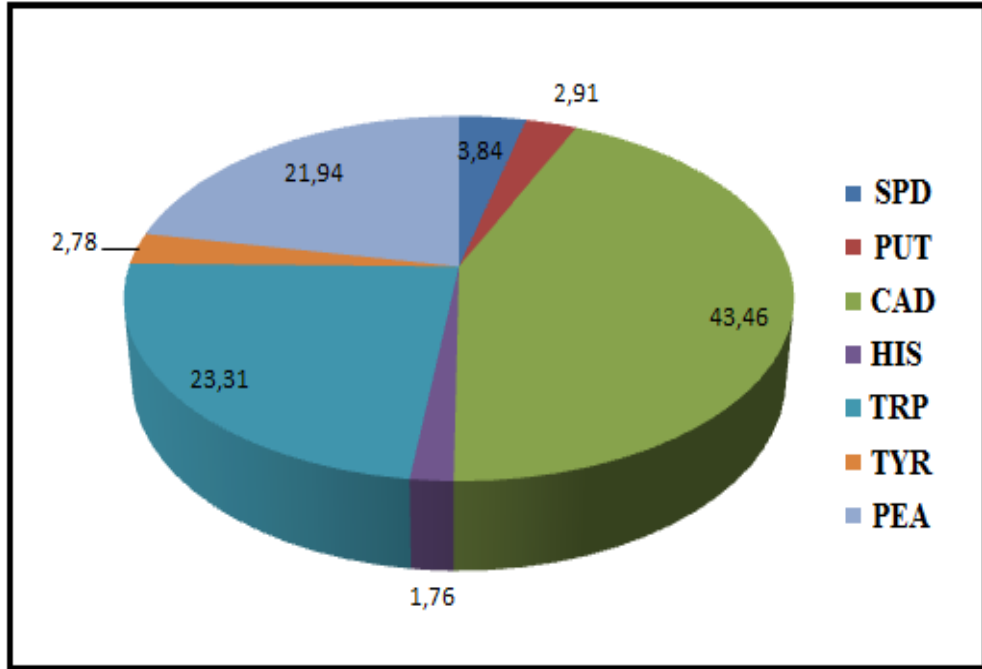
Şekil 4.8. Sünme peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri



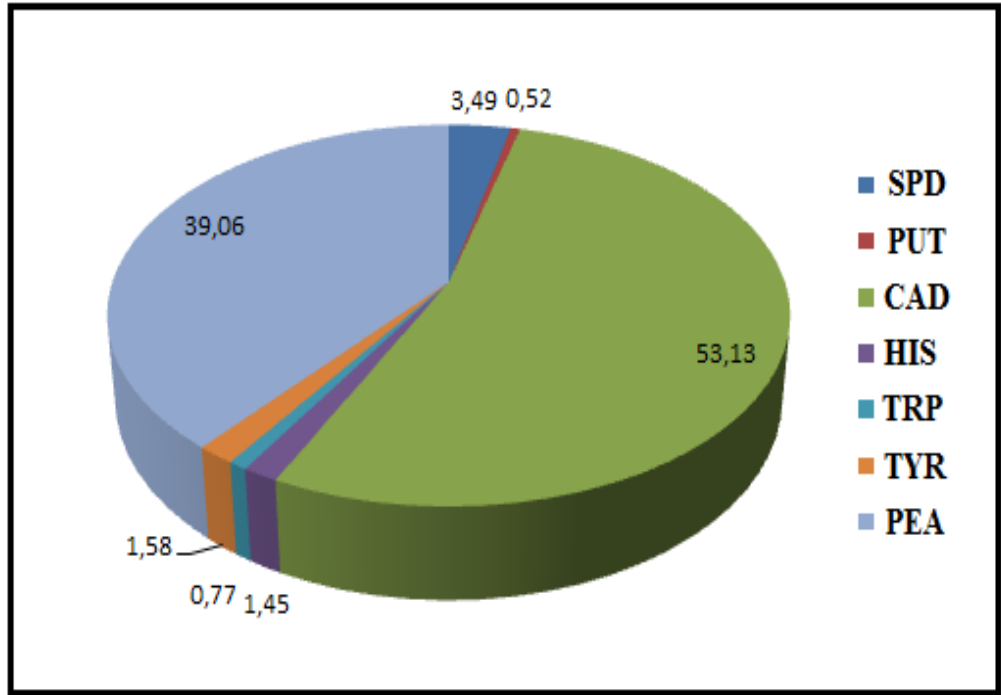
Şekil 4.9. Misket peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri



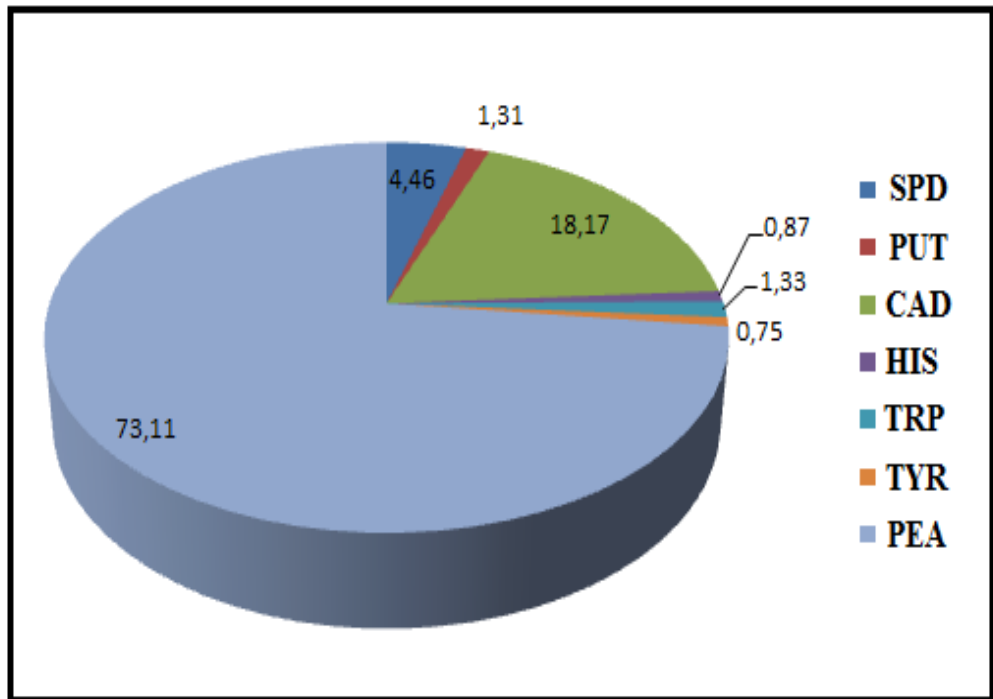
Şekil 4.10. Testi peynirlerindeki biyogen aminler ve ortalama yüzdeleri



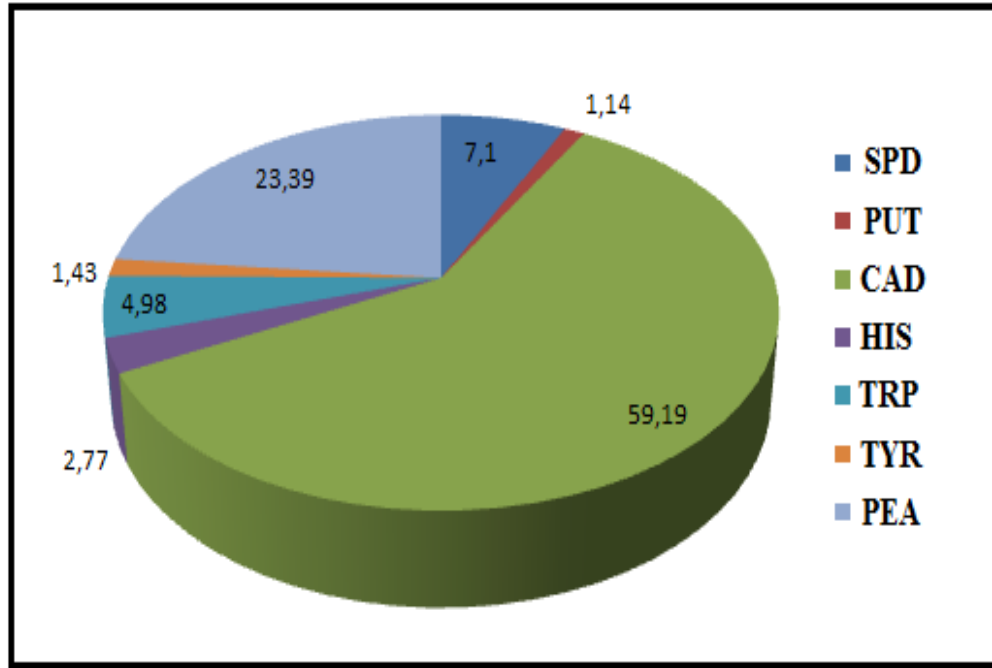
Şekil 4.11. Künefelik peynirlerdeki biyogen aminler ve ortalama yüzdeleri



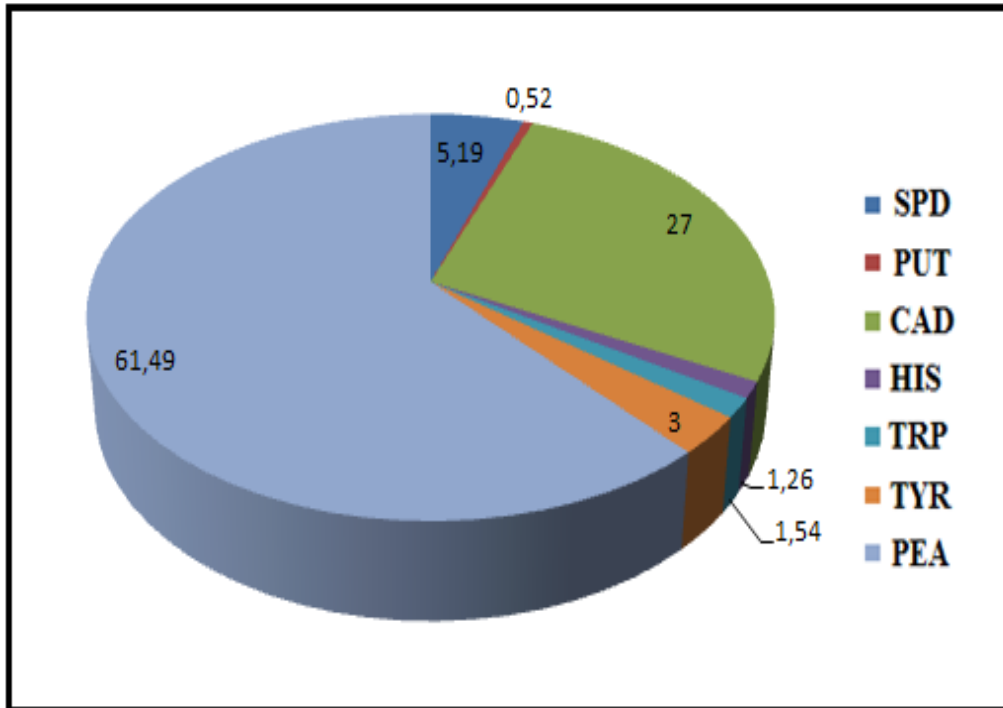
Şekil 4.12. Sürk peynirlerindeki biyogen aminler ve ortalama yüzdeleri



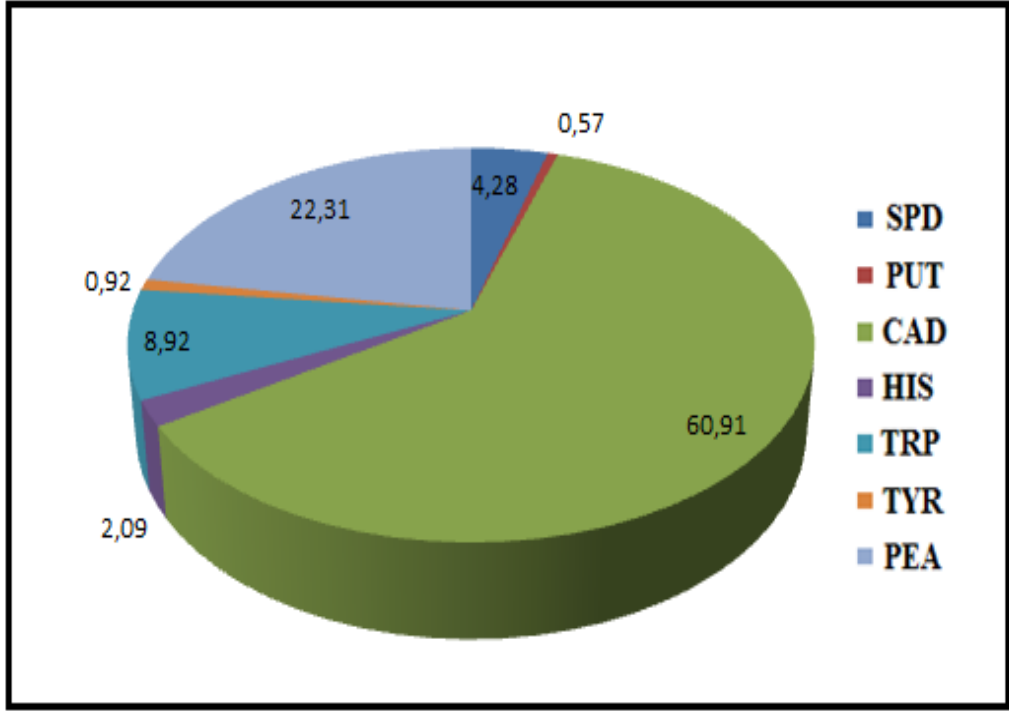
Şekil 4.13. Küflü peynirlerdeki biyogen aminler ve ortalama yüzdeleri



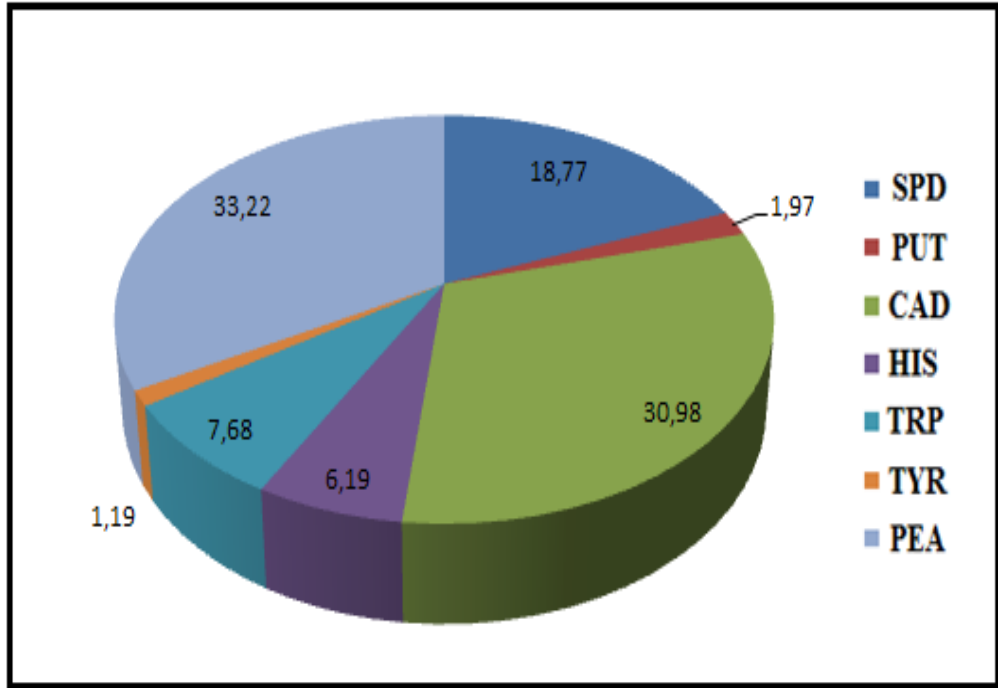
Şekil 4.14. Örgü peynirlerindeki biyogen aminler ve ortalama yüzdeleri



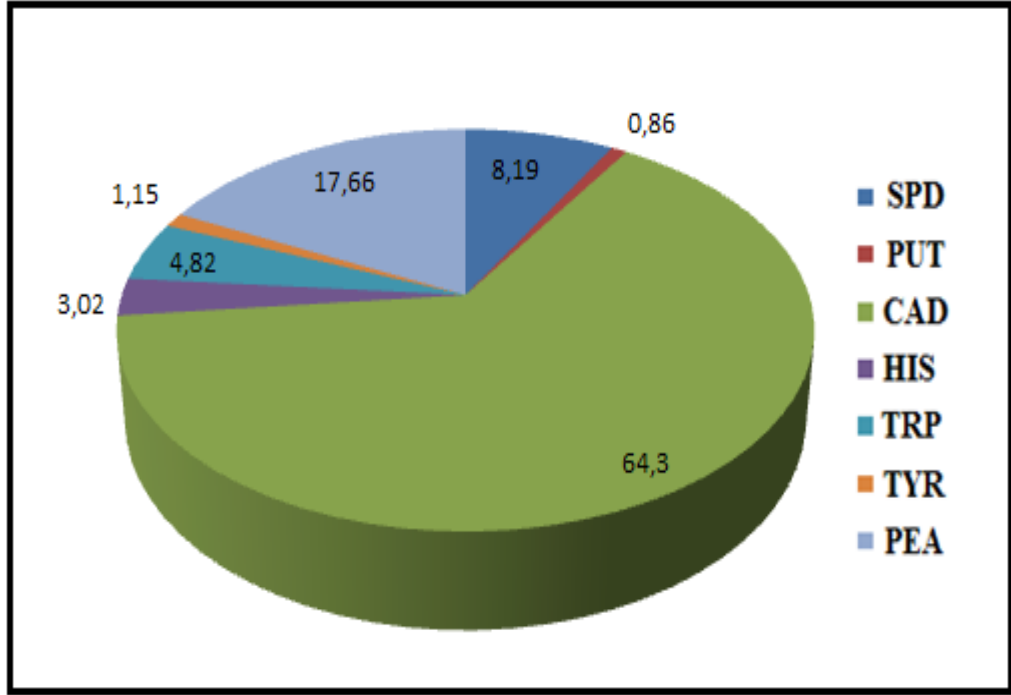
Şekil 4.15. Çubuk peynirlerdeki biyogen aminler ve ortalama yüzdeleri



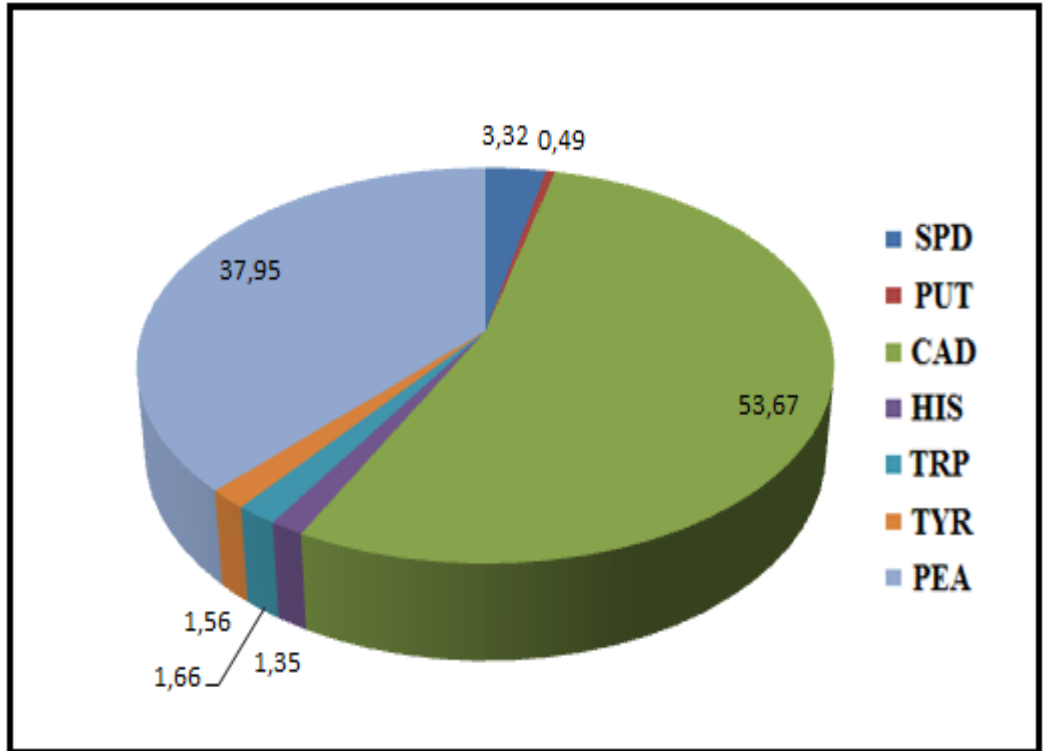
Şekil 4.16. Dil peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri



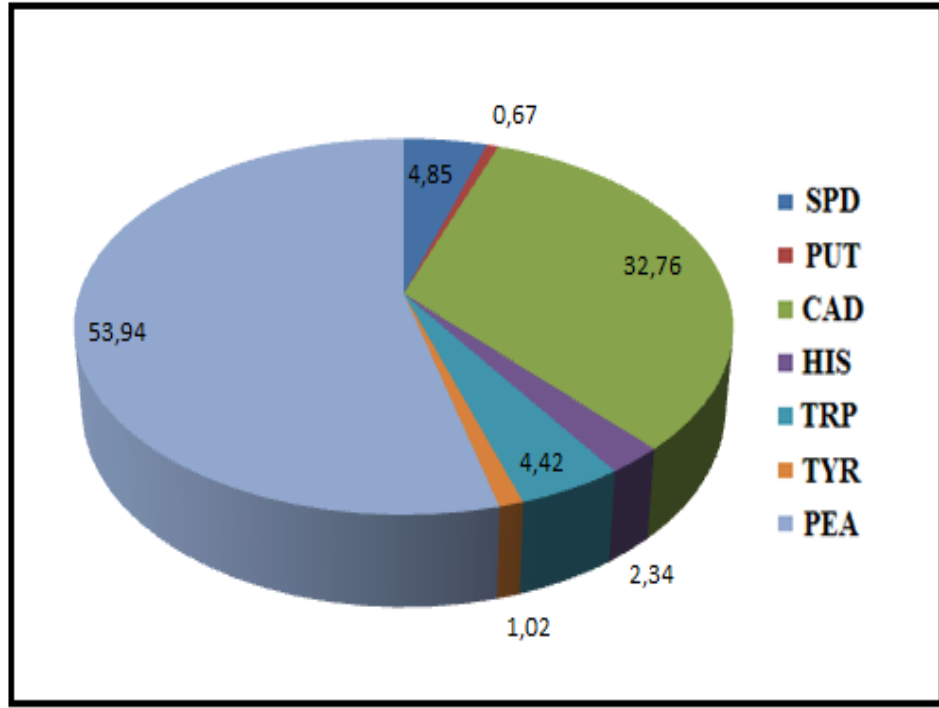
Şekil 4.17. Eski kaşar peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri



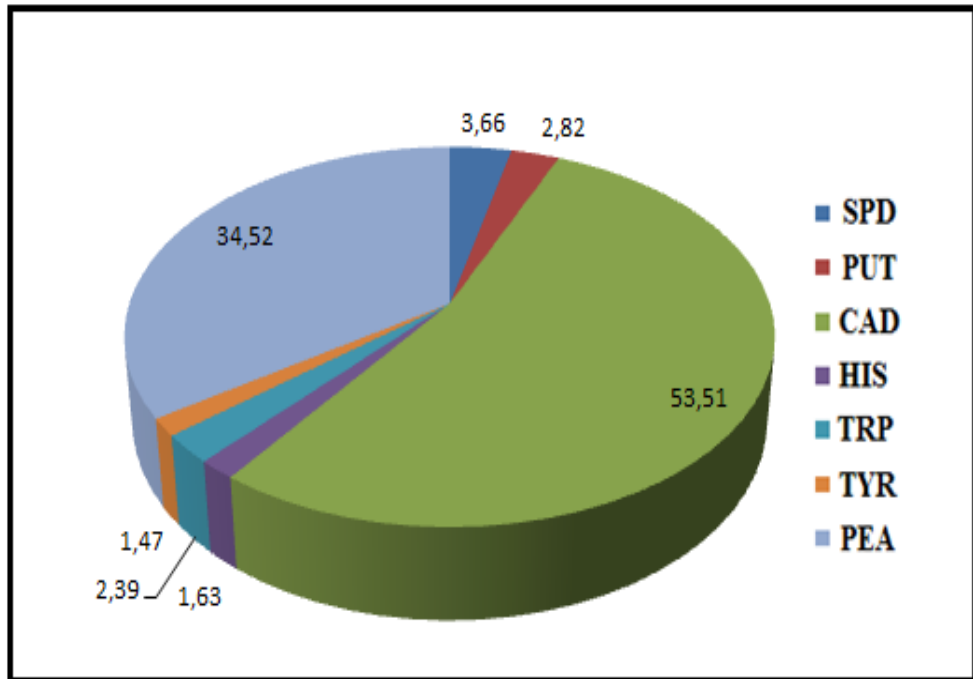
Şekil 4.18. Taze kaşar peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri



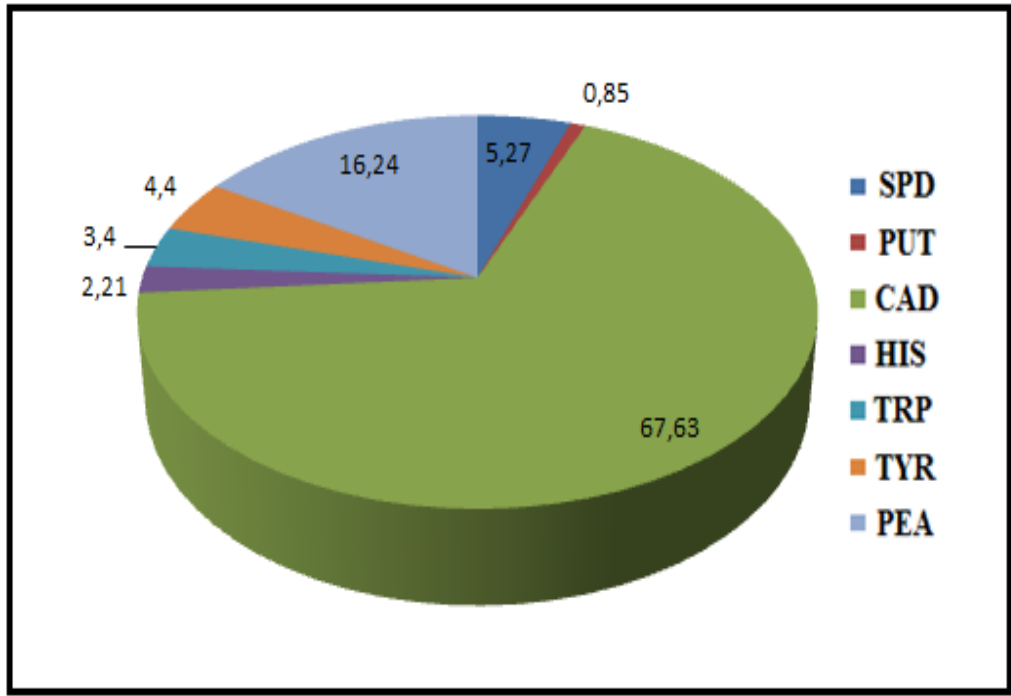
Şekil 4.19. Tam yağlı beyaz peynirlerdeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri



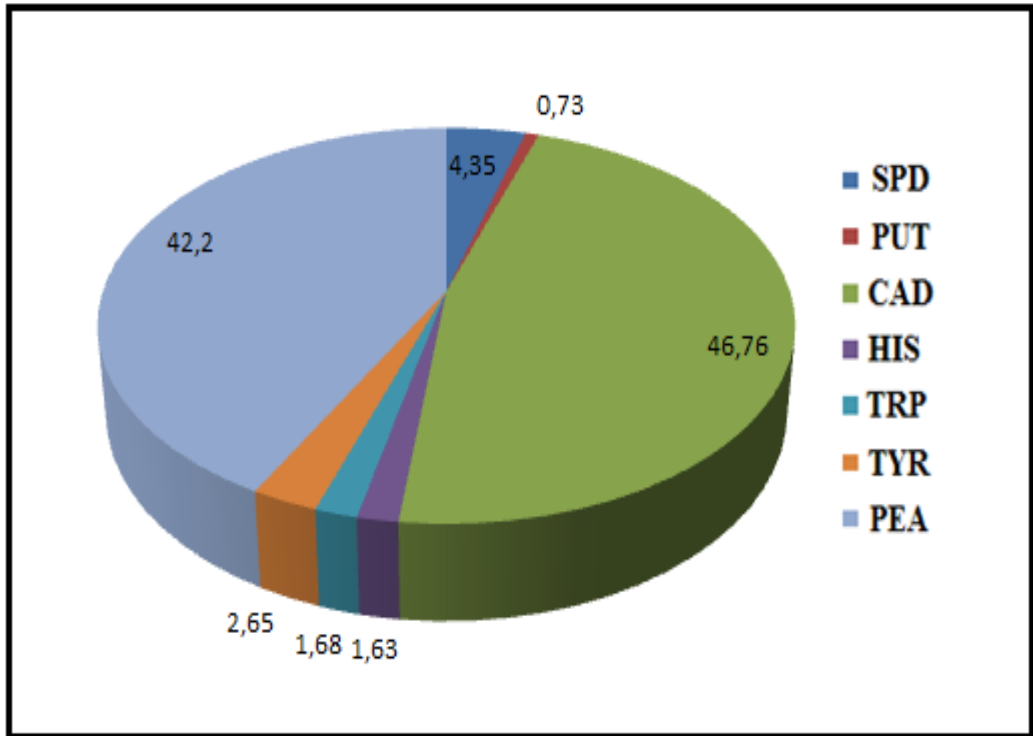
Şekil 4.20. Yarım yağlı beyaz peynirlerdeki biyogen aminler ve ortalama yüzdeleri



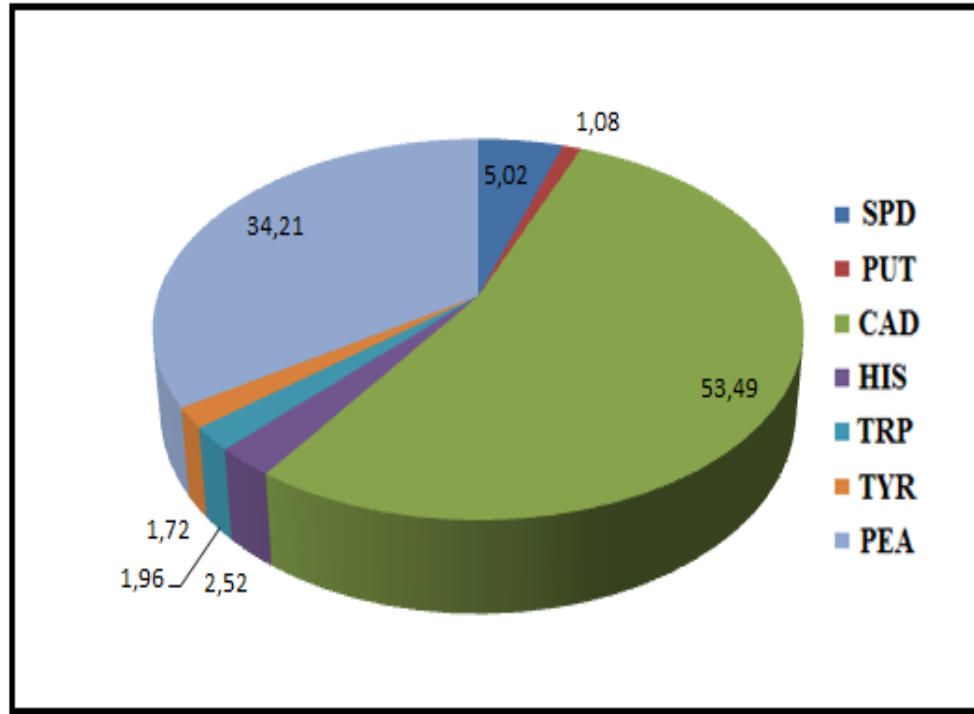
Şekil 4.21. Parmesan peynirlerindeki biyogen aminler ve ortalama yüzdeleri



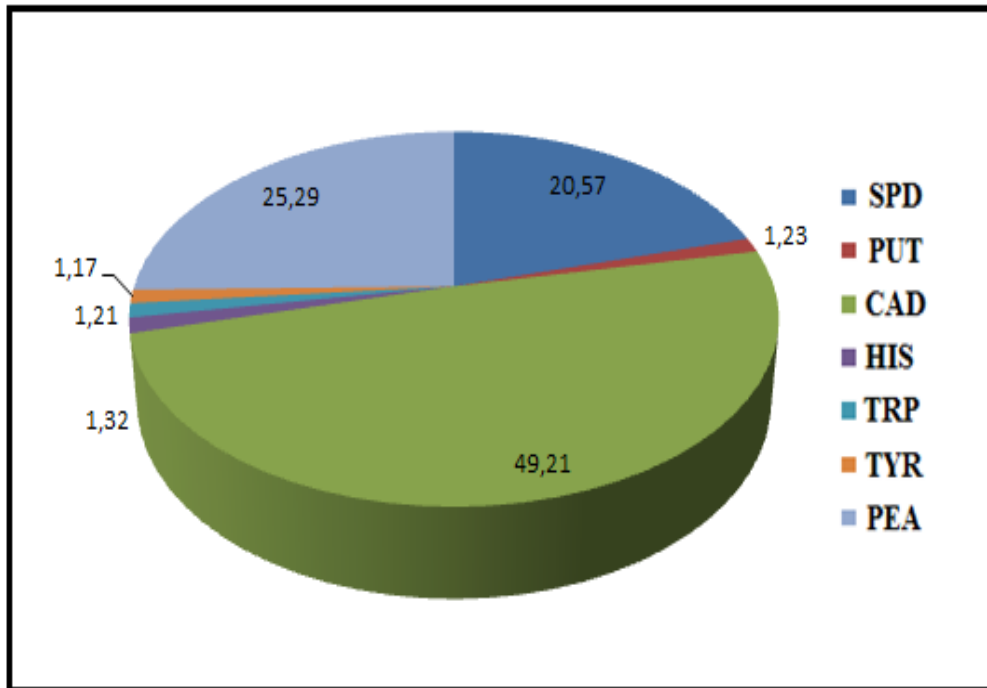
Şekil 4.22. Yoğurtlu peynirlerdeki biyogen aminler ve ortalama yüzdeleri



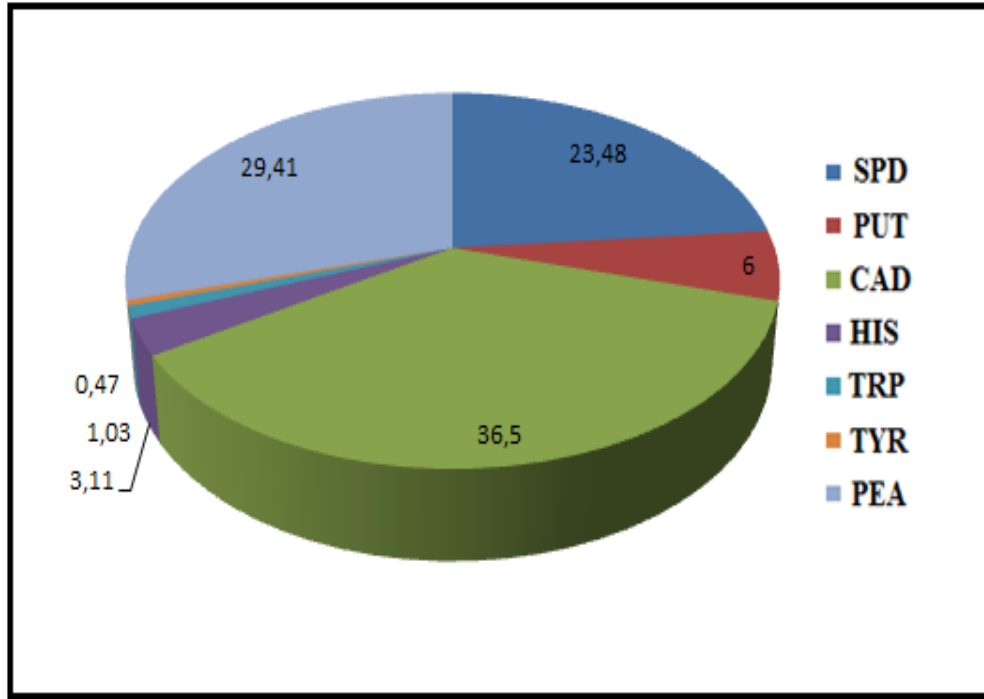
Şekil 4.23. Kimyonlu Gouda peynirlerindeki biyogen aminler ve ortalama yüzdeleri



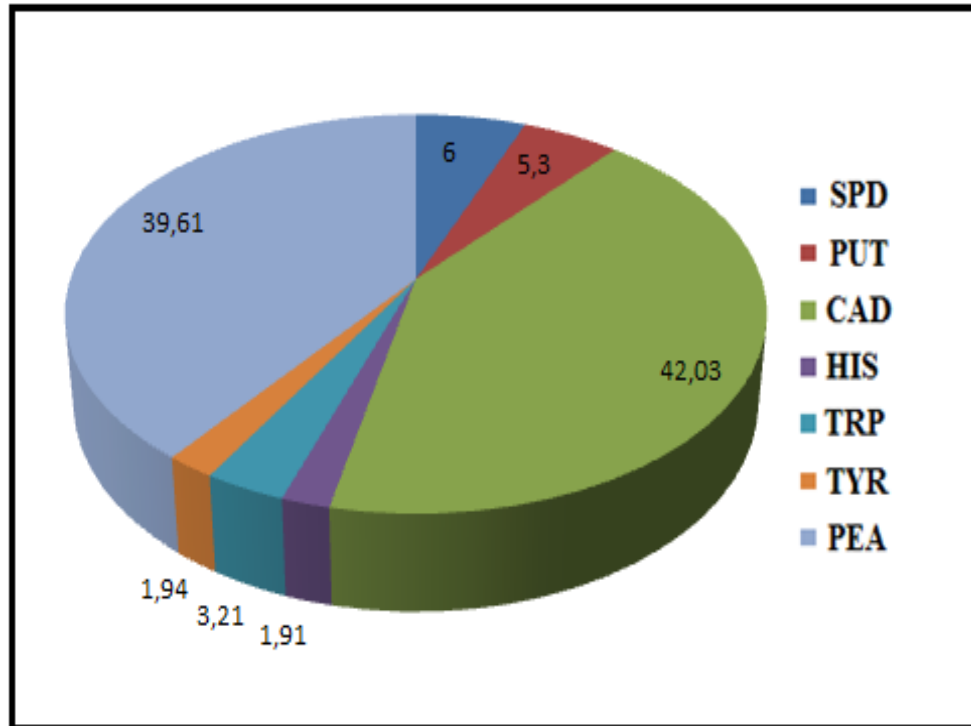
Şekil 4.24. Gouda peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri



Şekil 4.25. Edam peynirlerindeki biyojen aminler ve ortalama yüzdeleri



Şekil 4.26. Mavi damarlı peynirlerdeki biyogen aminler ve ortalama yüzdeleri



Şekil 4.27. Vegan peynirlerindeki biyogen aminler ve ortalama yüzdeleri

Şekillerden de görüleceği gibi, peynir örneklerinin genelinde bulunan en yüksek yüzdelere sahip olan biyojen aminler kadaverin ve feniletil amin olarak tespit edilmiştir. İncelenen örneklerde belirlenen kadaverin yüzdeleri %18.17 ile %73.55 arasında değişirken, fenil etil amin yüzdeleri de %16.24 ile %73.11 arasında değişmiştir. Triptamin yüzdeleri genellikle %0.77 ile %4.98 arasında bulunmuş, ancak künefelik (%23.31), misket (%14.39), dil (%8.92) ve eski kaşar (%7.68) peynirlerinde diğer peynir çeşitlerine kıyasla daha yüksek değerler saptanmıştır. Spermidin yüzdeleri de genellikle %2.32 ile %8.19 arasında değişmekle birlikte, bazı peynir örneklerinde (mavi damarlı peynirlerde %23.48; edam peynirlerinde %20.57 ve eski kaşar peynirlerinde %18.77) daha yüksek değerler elde edilmiştir. Peynir örneklerinin genelinde bulunan en düşük yüzdelere sahip olan biyojen aminler ise, putresin, histamin ve tiramin olmuştur. Putresin yüzdeleri genellikle %0.31 ile %2.91 arasında değişmiş ancak mavi damarlı (%6), vegan (%5.3) ve sünme (%4) peynirlerde daha yüksek yüzdelere tespit edilmiştir. Histamin yüzdeleri genellikle %0.87 ile %3.11 arasında bulunmuş, sadece eski kaşar peynirlerinde %6.19 olarak belirlenmiştir. Tiramin yüzdeleri de genellikle %0.47 ile %3 arasında saptanmış, çok büyük bir fark olmamakla birlikte yoğurtlu peynirlerde %4.4 olarak bulunmuştur.

Literatürde Yunanistan, İtalya, Mısır, Avusturya, Çek Cumhuriyeti, Kore gibi farklı ülkelerde tüketilen çeşitli peynirlerin biyojen amin içeriklerinin saptanmasına yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Ülkemizde de Van otlu peyniri, Erzurum civil peyniri, Urfa peyniri, Kars eski kaşar peyniri, Mihaliç peyniri, Erzincan tulum peyniri, örgü peyniri gibi bazı yöresel peynirlerin biyojen amin içerikleri incelenmiştir. Hatay Bölgesi peynir çeşitliliği bakımından çok zengin olmasına ve bol miktarda peynir tüketilmesine rağmen bu konuda gerçekleştirilmiş herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Yurt dışında yapılan çalışmalarda, gouda peynirlerinde 17.68 - 92.47 mg kg⁻¹ kadaverin, 11.89 – 22.57 mg kg⁻¹ feniletil amin, 9.66 – 111.18 mg kg⁻¹ histamin, 0 – 26.20 mg kg⁻¹ triptamin, 59.34 – 70.77 mg kg⁻¹ tiramin, 0 – 9.85 mg kg⁻¹ spermidin bulunmuştur. Bizim çalışmamızda gouda peynirlerinde tespit ettiğimiz ortalama değerler 84.40 mg kg⁻¹ kadaverin, 53.98 mg kg⁻¹ feniletil amin, 3.97 mg kg⁻¹ histamin, 3.10 mg kg⁻¹ triptamin, 2.71 mg kg⁻¹ tiramin ve 7.92 mg kg⁻¹ spermidin şeklindedir. Belirlediğimiz kadaverin, triptamin, spermidin değerlerinin benzer olduğu, feniletil amin

değerinin yüksek, histamin ve tiramin değerlerinin ise düşük olduğu görülmektedir. Avusturya’da satışa sunulan sert peynirlerde ortalama 4.23 mg/100 g kadaverin, 4.63 mg/100 g histamin, 1.31 mg/100 g triptamin, 8.30 mg/100 g tiramin, 5.13 mg/100 g putresin, 23.60 mg/100 g toplam biyojen amin belirlenmiştir. Yarı sert İtalyan peynirlerinde de ortalama 15.56 $\mu\text{g g}^{-1}$ kadaverin, 9.51 $\mu\text{g g}^{-1}$ feniletil amin, 28.55 $\mu\text{g g}^{-1}$ histamin, 11.85 $\mu\text{g g}^{-1}$ triptamin, 29.89 $\mu\text{g g}^{-1}$ tiramin, 7.71 $\mu\text{g g}^{-1}$ spermidin, 75.87 $\mu\text{g g}^{-1}$ putresin tespit edilmiştir. Yunan beyaz peynirlerinde ise toplam biyojen amin içeriği ortalama 330 mg kg^{-1} olarak bulunmuştur. Bizim benzer yapıdaki beyaz peynirlerimizde belirlediğimiz sonuçlar 7.29 mg kg^{-1} spermidin, 1.01 mg kg^{-1} putresin, 49.19 mg kg^{-1} kadaverin, 3.51 mg kg^{-1} histamin, 6.64 mg kg^{-1} triptamin, 1.52 mg kg^{-1} tiramin, 80.98 mg kg^{-1} feniletil amin, 150.14 mg kg^{-1} toplam biyojen amindir. Sonuçlar karşılaştırıldığında, spermidin değerlerimizin benzer, feniletil amin değerlerimizin yüksek, diğer tüm biyojen amin ve toplam biyojen amin değerlerimizin ise düşük olduğu görülmektedir. Mavi damarlı peynir örneklerinde toplam biyojen amin içeriği 5.10 – 35.40 mg/100 g olarak saptanmış olup, bizim bulduğumuz sonuç da 432.41 mg kg^{-1} ’dir. Elde ettiğimiz değer biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Ülkemizde yapılan çalışmalarda eski kaşar peynirlerinde 0.18 – 48.96 mg/100 g kadaverin, 0.22 – 0.37 mg/100 g feniletil amin, 0.39 – 94.76 mg/100 g histamin, 0.68 – 138.16 mg/100 g tiramin, 2.23 – 37.30 mg/100 g spermidin, 0.09 – 67.43 mg/100 g putresin, 13.21 – 349.31 mg/100 toplam biyojen amin tespit edilmiştir. Bizim incelediğimiz eski kaşar peynirlerinde belirlenen değerler ise, 10.70 mg kg^{-1} spermidin, 1.12 mg kg^{-1} putresin, 17.66 mg kg^{-1} kadaverin, 3.53 mg kg^{-1} histamin, 0.68 mg kg^{-1} tiramin, 18.93 mg kg^{-1} feniletil amin, 57.00 mg kg^{-1} toplam biyojen amindir. Feniletil amin hariç bulduğumuz tüm değerlerin daha düşük olduğu görülmektedir. Elde edilen değerlerin literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması daha net bir şekilde görülmesi açısından Çizelge 4.3.’de verilmiştir.

4.4. Peynir Örneklerinde Gerçekleştirilen Fiziko - Kimyasal Analizler ile İlgili Sonuçlar

İncelenen her bir peynir örneği için kuru madde, yağ, tuz, asitlik, pH, protein analizleri yapılmış olup elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Elde edilen değerlerin literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması

Örnek	Spermidin (mg kg ⁻¹)	Putresin (mg kg ⁻¹)	Kadaverin (mg kg ⁻¹)	Histamin (mg kg ⁻¹)	Triptamin (mg kg ⁻¹)	Tiramin (mg kg ⁻¹)	Feniletilamin (mg kg ⁻¹)	Toplam (mg kg ⁻¹)	Referans
Gouda peyniri	0 – 9.85	nd	17.68 – 92.47	9.66 – 111.18	0 - 26.20	59.34 – 70.77	11.89 – 22.57		Kandasamy ve ark., 2021
Gouda peyniri	7.92	1.70	84.40	3.97	3.10	2.71	53.98	157.78	Bu çalışma
Beyaz peynir	nd	51.3	42.3	46.3	13.1	83	nd	236	Mayer ve Fiechter, 2018
Beyaz peynir	7.71	75.87	15.56	28.55	11.85	29.89	9.51	178.94	Innocente ve ark., 2007
Beyaz peynir	7.29	1.01	49.19	3.51	6.64	1.52	80.98	150.14	Bu çalışma
Eski kaşar peyniri	22.3 - 373	24.3 – 674.3	8 – 489.6	17.4 – 947.6	nd	9.8 – 1381.6	2.9 – 3.7	132.1 – 3493.1	Durlu-Özkaya, 2002
Eski kaşar peyniri	nd	0.9	1.8	3.9	0.7	6.8	2.2	16.3	Yetişmeyen, 2005
Eski kaşar peyniri	10.70	1.12	17.66	3.53	4.38	0.68	18.93	57.00	Bu çalışma

Çizelge 4.4. Peynir Örneklerine Ait Fiziko - Kimyasal Analizler ile İlgili Sonuçlar

Numune	Toplam Kuru Madde (%)	Yağ (%)	Tuz (%)	pH	Laktik Asit (%)	Protein (%)
Sünme peynir	44.22 ± 0.06	21.0 ± 0.03	3.32 ± 0.01	4.70 ± 0.01	0.95 ± 0.01	29.94 ± 0.04
Misket peyniri	40.04 ± 0.06	19.2 ± 0.02	5.62 ± 0.01	4.05 ± 0.01	2.32 ± 0.01	30.12 ± 0.04
Testi peyniri	54.57 ± 0.08	19.0 ± 0.02	5.55 ± 0.01	4.16 ± 0.01	2.24 ± 0.01	28.88 ± 0.04
Künefelik peynir	42.84 ± 0.06	22.0 ± 0.03	1.40 ± 0.01	4.93 ± 0.01	0.78 ± 0.01	26.36 ± 0.04
Sürk peyniri	36.24 ± 0.05	8.4 ± 0.01	4.60 ± 0.01	4.68 ± 0.01	2.32 ± 0.01	24.47 ± 0.03
Küflü peynir	54.32 ± 0.08	8.5 ± 0.01	4.22 ± 0.01	4.59 ± 0.01	2.36 ± 0.01	52.57 ± 0.07
Örgü peyniri	60.92 ± 0.10	16.1 ± 0.02	3.27 ± 0.01	4.47 ± 0.01	1.73 ± 0.01	32.47 ± 0.05
Çubuk peynir	35.88 ± 0.05	14.2 ± 0.02	6.78 ± 0.01	4.40 ± 0.01	2.48 ± 0.01	26.39 ± 0.04
Dil peyniri	35.65 ± 0.05	16.0 ± 0.02	4.21 ± 0.01	4.31 ± 0.01	2.06 ± 0.01	28.07 ± 0.04
Eski kaşar peyniri	46.41 ± 0.07	30.3 ± 0.04	5.38 ± 0.01	4.70 ± 0.01	2.60 ± 0.01	26.92 ± 0.04
Taze kaşar peyniri	42.58 ± 0.06	15.8 ± 0.02	3.04 ± 0.01	4.66 ± 0.01	2.42 ± 0.01	31.73 ± 0.05
Tam yağlı beyaz peynir	45.60 ± 0.06	25.4 ± 0.03	4.45 ± 0.01	4.82 ± 0.01	2.66 ± 0.01	31.08 ± 0.04
Yarım yağlı beyaz peynir	37.94 ± 0.05	18.2 ± 0.02	4.02 ± 0.01	4.54 ± 0.01	2.48 ± 0.01	32.99 ± 0.05
Parmesan peyniri	69.37 ± 0.10	29.0 ± 0.04	3.74 ± 0.01	4.46 ± 0.01	1.58 ± 0.01	45.78 ± 0.06
Yoğurtlu peynir	44.87 ± 0.06	16.4 ± 0.02	3.42 ± 0.01	4.48 ± 0.01	1.53 ± 0.01	27.64 ± 0.04

Çizelge 4.4. (Devamı) Peynir Örneklerine Ait Fiziko - Kimyasal Analizler ile İlgili Sonuçlar

Numune	Toplam Kuru Madde (%)	Yağ (%)	Tuz (%)	pH	Laktik Asit (%)	Protein (%)
Kimyonlu Gouda peyniri	58.30 ± 0.09	30.0 ± 0.04	2.85 ± 0.01	4.50 ± 0.01	1.87 ± 0.01	39.89 ± 0.06
Gouda peyniri	55.07 ± 0.08	28.2 ± 0.04	2.10 ± 0.01	4.24 ± 0.01	1.44 ± 0.01	37.28 ± 0.05
Edam peyniri	57.75 ± 0.08	18.1 ± 0.02	2.80 ± 0.01	3.94 ± 0.01	1.15 ± 0.01	37.22 ± 0.05
Mavi damarlı peynir	47.02 ± 0.07	19.0 ± 0.02	6.55 ± 0.01	4.14 ± 0.01	2.60 ± 0.01	17.56 ± 0.02
Vegan peynir	44.95 ± 0.06	20.0 ± 0.03	6.08 ± 0.01	4.61 ± 0.01	2.88 ± 0.01	28.36 ± 0.04

Peynir örneklerinde kuru madde, su haricindeki diğer besleyici bileşenlerden oluşmaktadır. Kuru madde miktarının artması ile beslenme değeri de artmaktadır (Erdem ve Patır, 2017). İncelenen örneklerde toplam kuru madde yüzdeleri %35.65 ile %69.37 arasında tespit edilmiştir. Peynir yapımında kullanılan sütlerin kimyasal bileşimlerindeki ve yağ miktarlarındaki farklılıklar, üretim ve olgunlaştırma tekniklerindeki farklılıklar, kuru madde miktarlarının da farklı olmasına yol açmaktadır (Kiraz, 2018).

Peynirlerin yağ miktarları %8.4 ile %30.3 arasında belirlenmiştir. Peynir yapımında kullanılan sütlerin farklı kaynaklardan elde edilmesi ve yağ içeriklerinin farklı olması, üretilen peynirlerin de yağ miktarlarının farklı olmasına neden olmaktadır.

Tuz, peynirlerin dayanıklılığını, lezzetini, kıvamını arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Tuz oranları %1.40 ile %6.78 arasında bulunmuştur. Peynirlere eklenen tuz miktarları peynirin kullanım amacına bağlı olarak da değişiklik göstermektedir.

Süt ve süt ürünlerinde pH, serbest bazik bileşikler, proteine bağlı asidik ya da bazik gruplar, serbest nötral tampon maddeleri, serbest organik asitler gibi serbest ve aktif hidrojen iyonu ile dengede bulunan maddelerden oluşmaktadır (Doğan, 2011). İncelenen pynir örneklerinde en düşük pH değeri 3.94, en yüksek pH değeri ise 4.93 olarak belirlenmiştir.

Peynirlerin asitliği, laktik asit bakterilerinin çoğalmasına ve fizyolojik aktivitelerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Peynir kalitesi üzerinde rol oynayan önemli parametrelerden bir tanesidir. Olgunlaşma sırasında biyokimyasal değişimler belli asitlik derecesindeki ortamlarda gerçekleşmektedir (Kiraz, 2018). Türk Gıda Kodeksi standartlarına göre peynirlerde laktik asit cinsinden asitlik değerinin %3'ü geçmemesi gerekmektedir. İncelediğimiz peynir örneklerinin hiç birinde yüzde laktik asit değeri %3'ü geçmemiş olup, elde edilen değerler %0.78 ile %2.88 arasında tespit edilmiştir. Peynirlerde asitlik, üretim tekniklerinden, hammaddenin kalitesinden, saklama koşulları ve süresinden etkilenmektedir.

İncelenen peynir örneklerinin protein değerleri %17.56 ile %52.57 arasında bulunmuştur. Peynir örneklerindeki protein miktarlarındaki farklılıklar, peynir yapımında kullanılan sütlerin bileşimlerindeki farklılıklardan, sütün elde edildiği

hayvan türlerindeki farklılıklardan ve üretim tekniklerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır (Kiraz, 2018).



5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Gıda kalitesi ve güvenliği son yıllarda üzerinde titizlikle durulan konular arasındadır. Gıdalarda biyojen amin oluşumunun kontrol altına alınabilmesi, gıdaların kaliteleri ve gıda güvenliği açısından son derece önemlidir. Bu bağlamda, biyojenik amin oluşumunun sıklıkla görüldüğü protein açısından zengin gıdalar ve fermente gıdalar üzerine gerek yurt dışında gerekse ülkemizde yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, peynire sıklıkla tüketilen bir gıda olması nedeniyle genişçe yer verilmiştir. Bununla birlikte, peynir çeşidi açısından oldukça zengin olan Hatay Bölgesinde yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Gıdalarda oluşan biyojen aminlerin çeşidi ve miktarı; gıdanın bileşimi, mikrobiyal flora, depolama sırasında mikrobiyal gelişimi etkileyen sıcaklık, su aktivitesi, pH gibi faktörler, olgunlaşma süresi ve ambalajlama türünden etkilenmektedir. Görüldüğü gibi, biyojen amin oluşumu mikrobiyal gelişimi etkileyen çeşitli çevresel koşullardan etkilendiğinden, benzer hammaddelerde farklı düzeylerde biyojen amin bulunabilmektedir. Bu yüzden, peynir örneklerindeki biyojen amin miktarlarının belirlenmesi son derece önem arz etmektedir.

Bu çalışma kapsamında, Hatay bölgesinde üretilen ve tüketilen 20 çeşit peynir örneğinin (sünme peynir, misket peyniri, testi peyniri, künefelik peynir, sürk peyniri, küflü peynir, örgü peyniri, çubuk peynir, dil peyniri, eski kaşar peyniri, taze kaşar peyniri, tam yağlı beyaz peynir, yarım yağlı beyaz peynir, parmesan peyniri, yoğurtlu peynir, kimyonlu Gouda peyniri, Gouda peyniri, Edam peyniri, mavi damarlı peynir, vegan peynir) 30 gün boyunca 4 °C’de buzdolabında bekletildikten sonra biyojen amin analizleri yapılmıştır. Sünme peyniri örneklerinde ortalama tiramin (1.15 mg kg^{-1}), histamin (2.82 mg kg^{-1}), putresin (4.92 mg kg^{-1}), triptamin (5.85 mg kg^{-1}), spermidin (8.57 mg kg^{-1}), feniletıl amin (9.25 mg kg^{-1}) miktarları düşük bulunurken, kadaverin miktarı (90.54 mg kg^{-1}) diğerlerine kıyasla oldukça yüksek bulunmuştur. Misket peyniri örneklerinde ortalama putresin (1.07 mg kg^{-1}), tiramin (3.36 mg kg^{-1}), histamin (4.08 mg kg^{-1}), spermidin (7.18 mg kg^{-1}) konsantrasyonları düşük, triptamin (31.64 mg kg^{-1}), feniletıl amin (85.24 mg kg^{-1}), kadaverin (87.35 mg kg^{-1}) konsantrasyonları ise yüksek bulunmuştur. Testi peyniri örneklerinde ortalama putresin (0.89 mg kg^{-1}), histamin (4.74 mg kg^{-1}), tiramin (8.42 mg kg^{-1}), spermidin (6.68 mg kg^{-1}), triptamin (11.82 mg kg^{-1}) seviyeleri düşük, kadaverin ($109.90 \text{ mg kg}^{-1}$) ve feniletıl amin ($145.68 \text{ mg kg}^{-1}$)

seviyeleri oldukça yüksek tespit edilmiştir. Künefelik peynirlerde ortalama histamin (3.74 mg kg^{-1}), tiramin (5.91 mg kg^{-1}), putresin (6.16 mg kg^{-1}), spermidin (8.17 mg kg^{-1}) miktarlarının düşük, feniletil amin (46.63 mg kg^{-1}), triptamin (49.55 mg kg^{-1}), kadaverin (92.37 mg kg^{-1}) miktarlarının ise daha yüksek olduğu görülmüştür. Sürk peynirlerinde ortalama putresin (0.91 mg kg^{-1}), triptamin (1.36 mg kg^{-1}), histamin (2.57 mg kg^{-1}), tiramin (2.80 mg kg^{-1}), spermidin (6.19 mg kg^{-1}) konsantrasyonları feniletil amin (69.22 mg kg^{-1}) ve kadaverin (94.16 mg kg^{-1}) konsantrasyonlarına kıyasla oldukça düşük bulunmuştur. Küflü peynirlerde ortalama tiramin (2.35 mg kg^{-1}), histamin (2.73 mg kg^{-1}), putresin (4.09 mg kg^{-1}), triptamin (4.20 mg kg^{-1}) seviyeleri düşük, spermidin seviyesi biraz daha yüksek (14.04 mg kg^{-1}), kadaverin (57.15 mg kg^{-1}) ve feniletilamin ($229.89 \text{ mg kg}^{-1}$) seviyeleri ise çok daha yüksek tespit edilmiştir. Örgü peyniri örneklerinde ortalama putresin (1.11 mg kg^{-1}), tiramin (1.40 mg kg^{-1}), histamin (2.70 mg kg^{-1}), triptamin (4.86 mg kg^{-1}), spermidin (6.93 mg kg^{-1}) miktarları düşük, feniletil amin (22.82 mg kg^{-1}) ve kadaverin (57.75 mg kg^{-1}) miktarları ise daha yüksek olarak saptanmıştır. Çubuk peynirlerinde ortalama putresin (1.43 mg kg^{-1}), histamin (3.50 mg kg^{-1}), triptamin (4.26 mg kg^{-1}), tiramin (8.34 mg kg^{-1}), spermidin (14.42 mg kg^{-1}) konsantrasyonları kadaverin (75.03 mg kg^{-1}) ve feniletil amin ($170.82 \text{ mg kg}^{-1}$) konsantrasyonlarına kıyasla düşük bulunmuştur. Dil peynirlerinde tespit edilen biyojen amin miktarları 0.84 mg kg^{-1} putresin, 1.37 mg kg^{-1} tiramin, 3.12 mg kg^{-1} histamin, 6.39 mg kg^{-1} spermidin, 13.33 mg kg^{-1} triptamin, 33.32 mg kg^{-1} feniletil amin ve 90.97 mg kg^{-1} kadaverin şeklinde olmuştur. Eski ve taze kaşar peynirlerinde belirlenen ortalama biyojen amin değerleri ise sırasıyla 0.68 ve 1.23 mg kg^{-1} tiramin, 1.12 ve 0.92 mg kg^{-1} putresin, 3.53 ve 3.23 mg kg^{-1} histamin, 4.38 ve 5.16 mg kg^{-1} triptamin, 10.70 ve 8.76 mg kg^{-1} spermidin, 17.66 ve 68.81 mg kg^{-1} kadaverin, 18.93 ve 18.90 mg kg^{-1} feniletil amin şeklindedir. Tam yağlı ve yarım yağlı beyaz peyniri örneklerinde de ortalama 0.95 ve 1.01 mg kg^{-1} putresin, 2.67 ve 3.51 mg kg^{-1} histamin, 3.08 ve 1.52 mg kg^{-1} tiramin, 3.29 ve 6.64 mg kg^{-1} triptamin, 6.56 ve 7.29 mg kg^{-1} spermidin, 74.94 ve 80.98 mg kg^{-1} feniletil amin, 105.99 ve 49.19 mg kg^{-1} kadaverin bulunmuştur. Parmesan peynirlerinde ortalama tiramin (3.11 mg kg^{-1}), histamin (3.41 mg kg^{-1}), triptamin (5.05 mg kg^{-1}), putresin (5.96 mg kg^{-1}), spermidin (7.72 mg kg^{-1}) düşük, fenietil amin (72.81 mg kg^{-1}) ve kadaverin ($112.88 \text{ mg kg}^{-1}$) yüksek miktarlarda tespit edilmiştir. Yoğurtlu peynir örneklerinde ortalama putresin (1.14 mg kg^{-1}), histamin (2.94 mg kg^{-1}), triptamin (4.55

mg kg⁻¹), tiramin (5.89 mg kg⁻¹), spermidin (7.05 mg kg⁻¹) değerleri feniletil amin (21.72 mg kg⁻¹) ve kadaverine (90.46 mg kg⁻¹) kıyasla düşük bulunmuştur. Kimyonlu gouda ve gouda peynirlerinde belirlenen ortalama biyojen amin konsantrasyonları sırasıyla 1.62 ve 1.70 mg kg⁻¹ putresin, 3.60 ve 3.97 mg kg⁻¹ histamin, 3.72 ve 3.10 mg kg⁻¹ triptamin, 5.85 ve 2.71 mg kg⁻¹ tiramin, 9.61 ve 7.92 mg kg⁻¹ spermidin, 93.29 ve 53.98 mg kg⁻¹ feniletil amin, 103.36 ve 84.40 mg kg⁻¹ kadaverin şeklindedir. Edam peynirlerinde ortalama tiramin (2.69 mg kg⁻¹), triptamin (2.76 mg kg⁻¹), putresin (2.82 mg kg⁻¹), histamin (3.04 mg kg⁻¹) düşük miktarlarda, spermidin (47.21 mg kg⁻¹), feniletil amin (58.04 mg kg⁻¹) ve kadaverin (112.95 mg kg⁻¹) daha yüksek miktarlarda belirlenmiştir. Mavi damarlı peynir örneklerinde ortalama tiramin (2.02 mg kg⁻¹) ve triptamin (4.42 mg kg⁻¹) miktarları düşük, histamin (13.46 mg kg⁻¹) ve putresin (25.96 mg kg⁻¹) miktarları biraz daha yüksek, spermidin (101.55 mg kg⁻¹), feniletil amin (127.19 mg kg⁻¹) ve kadaverin (157.81 mg kg⁻¹) miktarları ise çok daha yüksek bulunmuştur. Vegan peynir örneklerinde saptanan biyojen aminler ise 5.14 mg kg⁻¹ histamin, 5.20 mg kg⁻¹ tiramin, 8.62 mg kg⁻¹ triptamin, 14.22 mg kg⁻¹ putresin, 16.11 mg kg⁻¹ spermidin, 106.30 mg kg⁻¹ feniletil amin ve 112.76 mg kg⁻¹ kadaverin şeklindedir. Elde edilen sonuçlardan da görüleceği gibi, incelenen peynir örneklerinde genellikle feniletil amin ve kadaverin miktarları yüksek olarak bulunmuş, diğer biyojen amin miktarları ise daha düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Peynirlerdeki biyojen amin miktarları peynirin türü, imalat tekniği, olgunlaşma süresi, üretimden sonra geçen zaman, olgunlaşma sürecine katılan mikroorganizmaların bileşimi ve bunların dekarboksilaz aktivitesi gibi birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Gerek dünyada gerekse ülkemizde peynirlerde bulunabilecek maksimum biyojen amin miktarları ile ilgili bir bilgi bulunmamaktadır. EFSA 2011'de fermente gıdalarda bulunan biyojenik aminler ile ilgili kalitatif bir risk değerlendirmesi yapmış ve bu incelemenin sonucunda, yetişkinlerde öğün başına 25-50 mg histamin, 600 mg tiramin tüketiminin sağlık açısından herhangi bir olumsuz etkiye yol açmadığını ifade etmiştir. Bu verilere göre incelenen peynir örneklerinin içerdiği histamin ve tiramin miktarlarının sorun yaratmayacak seviyelerde oldukları görülmektedir. Bununla birlikte, gıda kalitesi ve güvenliğinin önem kazandığı günümüzde, hiç değilse biyojen amin oluşumuna elverişli protein açısından zengin olan gıdaların ve fermente gıdaların, tüketildiğinde sağlık

açısından herhangi bir risk oluşturmayacak biyojen amin miktarlarının belirlenmesi gerekmektedir.

Ayrıca bu çalışma kapsamında incelenen tüm peynir örneklerinin pH, toplam kuru madde, yağ, tuz, laktik asit, protein yüzdesi gibi fiziko-kimyasal analizleri de gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma ile Hatay Bölgesinde üretilen ve tüketilen çeşitli peynir örneklerinin biyojen amin içerikleri belirlenmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi bu çalışmada peynir örneklerinin biyojen amin analizleri 30 gün boyunca 4 °C’de buzdolabında bekletildikten sonra yapılmıştır. Herhangi bir bekletme yapılmaksızın da peynir örneklerinin biyojen amin içerikleri belirlenirse, biyojen aminlerin üretim aşamasında mı yoksa sonradan bekletilme aşamasında mı oluştuğu net bir şekilde ortaya konabilir.

KAYNAKLAR

- Akan, S., Demirağ, M. K., 2018. The factors affecting biogenic amines formation in the foods and transformation of biogenic amines to other compounds. **Pamukkale University Journal of Engineering Sciences**, 24(7), 1388-1392.
- Alberto, M. R., Arena, M. E., de Nadra, M. C. M., 2002. A comparative survey of two analytical methods for identification and quantification of biogenic amines. **Food control**, 13(2), 125-129.
- Alper, N., Temiz, A., 2001. Gıdalardaki Biyojen Aminler ve Önemi Biogen Amines in Food. **Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi**, 58(2), 71-80.
- Alvarez, M.A., Moreno-Arribas, M.V., 2014. The problem of biogenic amines in fermented foods and the use of potential biogenic amine degrading microorganisms as a solution. **Trends Food Sci Technol** 39(2), 146-155.
- Andic, S., Genccelep, H., Kose, S., 2010. Determination of biogenic amines in herby cheese. **International Journal of Food Properties**, 13(6), 1300-1314.
- Andiç, S., Tunçtürk, Y., Gençcelep, H., 2011. The effect of different packaging methods on the formation of biogenic amines and organic acids in Kashar cheese. **Journal of dairy science**, 94(4), 1668-1678.
- Bodmer, S., Imark, C., Kneubühl, M., 1999. Biogenic amines in foods: histamine and food processing. **Inflammation research**, 48(6), 296-300.
- Buňková, L., Adamcová, G., Hudcová, K., Velichová, H., Pachlová, V., Lorencová, E., Buňka, F., 2013. Monitoring of biogenic amines in cheeses manufactured at small-scale farms and in fermented dairy products in the Czech Republic. **Food Chemistry**, 141(1), 548-551.
- Czerniejewska-Surma, B., 2006. Wpływ wybranych czynników biologicznych i zabiegów technologicznych na zawartość histaminy w artykułach żywnościowych. Rozprawy. **Akademia Rolnicza w Szczecinie**, (237), 1-92.
- Çolak, H., Aksu, H., 2002. Gıdalarda biyojen aminlerin varlığı ve amin oluşumunu etkileyen faktörler, **YYÜ Vet Fak Derg.** 13, 35-40.
- Çolak, H., Uğur, M., 2002. Farklı muhafaza sıcaklığı ve süresinin fermente sucuklarda biyojen aminlerin oluşumu üzerine etkisi. **Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences**, 26(4), 779-784.
- Demirci, M., Gündüz, H., 2004. **Süt teknoloğunun el kitabı**. Hasad Yayıncılık.
- Diaz-Cinco, M. E., Fraijo, O., Grajeda, P., Lozano-Taylor, J., de Mejia, E. G. (1992). Microbial and chemical analysis of Chihuahua cheese and relationship to histamine and tyramine. **Journal of Food Science**, 57(2), 355-356.
- Diaz-Cinco, M.E., Fraijo O, Grajeda P, Lozano-Taylor, J., de Mejia E.G. 1992. Microbial and chemical analysis of Chihuahua cheese and relationship to histamine and tyramine. **J Food Sci**, 57: 355-356.
- Dicakova, Z., Dudrikova, E., Cabadaj, R., 2004. Biogenic amines in ewe's milk lump cheese and bryndza. **Bulletin- Veterinary Institute in Pulawy**, 48(1):53-57.
- Diel, E., Bayas, N., Stibbe, A., Müller, S., Bott, A., Schrimpf, D. and Diel, F., 1997. **Infl amm. Res**, 46, S87 – S:88.
- Diler, M., Akbağ, E., Işık, V., Günay, E. A., Erkeyacan, H., Güneşer, O., Yüceer, Y. K., 2018. Effects of the duration of heat treatment and ripening on the formation of biogenic amines in Ezine cheese. **GIDA-Journal of Food**, 43(4), 687-701.
- Doğan, C., 2011. Siirt otlu peynirinin geleneksel üretim yöntemi ve bileşimi. Sütçü İmam Üniversitesi, **Sütçü İmam Üniversitesi**, Yüksek Lisans Tezi.

- Durlu-Özkaya, F. Ü. G. E. N., 2002. Biogenic amine content of some Turkish cheeses. **Journal of food processing and preservation**, 26(4), 259-265.
- Düz, M., Fidan, A. F., 2016. Biyojen aminler ve etkileri. **Kocatepe Veterinary Journal**, 9(2), 114-121.
- EC, 2005. Regulation (EC) No 2073/2005 on Microbiological criteria for foodstuffs.
- EFSA Panel on Biological Hazards (BIOHAZ), 2011. Scientific opinion on risk based control of biogenic amine formation in fermented foods. **Efsa Journal**, 9(10), 2393.
- El-Zahar, K. M., 2014. Biogenic amines and microbiological profile of Egyptian cheeses. **African Journal of Food Science**, 8(3), 130-139.
- Ercan, S. Ş., Soysal, Ç., Bozkurt, H., 2017. Gıdalarda bulunan biyojen aminlerin insan sağlığı üzerine etkileri. **Adıyaman Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi**, 3(2), 534-550.
- Erim, F. B., 2013. Recent analytical approaches to the analysis of biogenic amines in food samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 52, 239-247.
- Farooqui, T., A Farooqui, A., 2010. Molecular mechanism underlying the therapeutic activities of propolis: a critical review. **Current Nutrition & Food Science**, 6(3), 186-199.
- Fiechter, G., Sivec, G., Mayer, H. K., 2013. Application of UHPLC for the simultaneous analysis of free amino acids and biogenic amines in ripened acid-curd cheeses. **Journal of Chromatography B**, 927, 191-20
- Gennaro, M. C., Gianotti, V., Marengo, E., Pattono, D., Turi, R. M., 2003. A chemometric investigation of the effect of the cheese-making process on contents of biogenic amines in a semi-hard Italian cheese (Toma). **Food Chemistry**, 82(4), 545-551.0.
- Halasz, A., Barath, A., Simon-Sarkadi, L., Holzapfel, W., 1994. Biogenic amines and their production by microorganisms in food. **Trends in Food Science & Technology**, 5(2), 42-49.
- Hernández-Jover, T., Izquierdo-Pulido, M., Veciana-Nogués, M. T., Mariné-Font, A., & Vidal-Carou, M. C., 1997. Biogenic amine and polyamine contents in meat and meat products. **Journal of Agricultural and food Chemistry**, 45(6), 2098-2102.
- Innocente, N., Biasutti, M., Padovese, M., Moret, S., 2007. Determination of biogenic amines in cheese using HPLC technique and direct derivatization of acid extract. **Food Chemistry**, 101(3), 1285-1289.
- Jairath, G., Singh, P. K., Dabur, R. S., Rani, M., Chaudhari, M., 2015. Biogenic amines in meat and meat products and its public health significance: a review. **Journal of Food Science and Technology**, 52(11), 6835-6846.
- Kandasamy, S., Yoo, J., Yun, J., Kang, H. B., Seol, K. H., Ham, J. S., 2021. Quantitative analysis of biogenic amines in different cheese varieties obtained from the korean domestic and retail markets. **Metabolites**, 11(1), 31.
- Karovičová, J., Kohajdova, Z., 2003. Biogenic amines in food. **Chemical papers**, 59(1), 70-79.
- Kiraz, Ş., 2018. Çorum yöresinde üretilen geleneksel kargı tulum peynirlerinin bazı bileşim özelliklerinin belirlenmesi. **Hitit Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi**.
- Köse, S., Kaklıkkaya, N., Koral, S., Tufan, B., Buruk, K. C., Aydın, F., 2011. Commercial test kits and the determination of histamine in traditional (ethnic)

- fish products-evaluation against an EU accepted HPLC method. **Food Chemistry**, 125(4), 1490-1497.
- Liu, S. J., Xu, J. J., Ma, C. L., Guo, C. F., 2018. A comparative analysis of derivatization strategies for the determination of biogenic amines in sausage and cheese by HPLC. **Food chemistry**, 266, 275-283.
- Ly, D., Mayrhofer, S., Schmidt, J. M., Zitz, U., & Domig, K. J., 2020. Biogenic Amine Contents and Microbial Characteristics of Cambodian Fermented Foods. **Foods**, 9(2), 198.
- Nuñez, M., del Olmo A., Calzada, J., 2016. Biogenic Amines. **Encyclopedia of Food and Health, Elsevier**, 416-423.
- Mah, J. H., & Hwang, H. J., 2009. Effects of food additives on biogenic amine formation in Myeolchi-jeot, a salted and fermented anchovy (*Engraulis japonicus*). **Food Chemistry**, 114(1), 168-173.
- Mah, J.-H.; Kim, Y.J.; Hwang, H.-J. Inhibitory effects of garlic and other spices on biogenic amine production in Myeolchi-jeot, Korean salted and fermented anchovy product. **Food Control** 2009, 20, 449–454.
- Maijala, R, Eerola, S., 2002. Biogenic Amines. **Veterinary and Food Research Institute**. Helsinki Finland.
- Masson, F., Lebert, A., Talon, R., Montel, M.C., 1997. Effects of physico-chemical factors influencing tyramine production by *Carnobacterium divergens*. **Journal of Applied Microbiology**, 83, 36-42.
- Mayer, H. K., Fiechter, G., 2018. UHPLC analysis of biogenic amines in different cheese varieties. **Food Control**, 93, 9-16.
- Mayer, H. K., Fiechter, G., Fischer, E., 2010. A new ultra-pressure liquid chromatography method for the determination of biogenic amines in cheese. **Journal of chromatography A**, 1217(19), 3251-3257.
- McCabe-Sellers, B.J., Staggs, C.G., Bogle, M.L., 2006. Tyramine in foods and monoamine oxidase inhibitor drugs: A crossroad where medicine, nutrition, pharmacy, and food industry converge. **J. Food Composit. Anal.**, 19, S58–S65
- MEB, 2012. **Süt ve Süt Ürünleri Analizleri**. Ankara.
- Naila, A., Flint, S., Fletcher, G., Bremer, P., Meerdink, G., 2010. Control of biogenic amines in food—existing and emerging approaches. **Journal of food science**, 75, 139-150.
- Novella-Rodríguez, S., Veciana-Nogués, M. T., Roig-Sagués, A. X., Trujillo-Mesa, A. J., Vidal-Carou, M. C., 2002. Influence of starter and nonstarter on the formation of biogenic amine in goat cheese during ripening. **Journal of Dairy Science**, 85(10), 2471-2478.
- Özçelik, F, Temel, MC, Özçelik, IK, Kale, E., 2020. The role of biogenic amines in nutrition toxicology. *Int J Nutr.* 5, 21-29.
- Özogul, F., Hamed, I., 2018. The importance of lactic acid bacteria for the prevention of bacterial growth and their biogenic amines formation: A review. **Critical reviews in food science and nutrition**, 58(10), 1660-1670.
- Özogul, Y., Özogul, F., 2019. Biogenic amines formation, toxicity, **regulations in food**.
- Pinho, O., Ferreira, I.M.P.L.V.O., Mendes, E., Oliveira, B.M., Ferreira, M., 2001. Effect of temperature on evolution of free amino acid and biogenic amine contents during storage of Azeitão cheese. **Food Chem.** 75, 287–291.

- Ruiz-Capillas, C., Herranz, A. H., 2019. Biogenic Amines on Food Safety. **MDPI-Multidisciplinary Digital Publishing Institute**.
- Ruiz-Capillas, C., Herrero, A. M., 2019. Impact of biogenic amines on food quality and safety. **Foods**, 8(2), 62.
- Santos, M. S., 1996. Biogenic amines: their importance in foods. **International journal of food microbiology**, 29(2-3), 213-231.
- Schirone, M., Tofalo, R., Fasoli, G., Perpetuini, G., Corsetti, A., Manetta, A. C., Suzzi, G., 2013. High content of biogenic amines in Pecorino cheeses. **Food microbiology**, 34(1), 137-144.
- Shalaby, A.R., 1993 Survey on biogenic amines in Egyptian food: sausages. **J. Sci. Food Agric** 62, 219.
- Shalaby, A. R., 1996. Significance of biogenic amines to food safety and human health. **Food research international**, 29(7), 675-690.
- Şanlıdere Aloğlu, H., 2010. Yoğurttan biyoaktif peptit eldesi ve bu peptitlerin antimikrobiyel ve antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi. **Süleyman Demirel Üniversitesi, Doktora tezi**.
- TGK, 2002. Gıda Maddelerinde Belirli Bulaşanların Maksimum Seviyelerinin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ. **Tebliğ No: 2002/63**
- Valsamaki, K., Michaelidou, A., Polychroniadou, A., 2000. Biogenic amine production in Feta cheese. **Food chemistry**, 71(2), 259-266.
- Wójciak, K. M., Solska, E., 2016. Evolution of free amino acids, biogenic amines and N-nitrosoamines throughout ageing in organic fermented beef. **Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria**, 15(2), 191-200.
- Wójcik, W., Łukasiewicz, M., Puppel, K., 2020. Biogenic amines: formation, action and toxicity—a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 101(7), 2634-2640.
- Yetişmeyen, A. Y., 2005. Bazı geleneksel peynirlerimizin biyojen amin içeriğinin saptanması ve peynirlerin mikrobiyolojik, kimyasal özellikleriyle olan ilişkisinin araştırılması.
- Z Eleiwa, N., M Lamada, H., Z Nassif, M., 2013. Occurrence of Biogenic Amines in Different Types of Marketed Cheese in Gharbia Governorate. **Journal of Veterinary Medical Research**, 22(1), 130-135.