

Et Ürünlerinde Nitrat, Nitrit Kullanımı ve Nitrit Zehirlenmesi

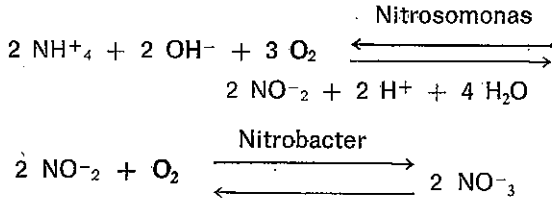
Doç. Dr. Hüsnü Yusuf GÖKALP

Atatürk Üni. Ziraat Fak. Tarım Ürünleri Teknolojisi Bölümü - ERZURUM

GİRİŞ

Nitrat, Nitrit Nedir ve Et Ürünlerine Niçin Katılmaktadır

Nitrat (NO_3) doğal olarak; bitkilerde, su da ve toprakta sodyum nitrat (NaNO_3) ve az da olsa potasyum nitrat (KNO_3) halinde bulunur. NO_3 , özellikle hava kirliliği sorunu olan yörelerde $1 - 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ miktarında atmosferde de bulunabilir. Bitkilerdeki NO_3 miktarı; bitkinin türüne, genetik yapısına, çevre faktörlerine ve uygulanan tarımsal işletmecilik şekline göre oldukça büyük değişim gösterir ve bazı bitkilerde $1000 \text{ mg}/\text{Kg}$ veya daha yüksek düzeylere ulaşabilir. Zamanımızdaki çevre koşulları içerisinde nitrat (NO_3) ve nitrit (NO_2) iki basamaklı biyolojik oksidasyon (Nitrifikasyon) reaksiyonu ile amonyum iyonundan (NH_4^+) oluşabilmektedir (1).



Oksidasyon reaksiyonları ile NO_3^- oluşumu sırasında ara ürünler olarak NO_2^- 'de oluşmakta ve doğada genellikle NaNO_2 az olarak da KNO_2 halinde bulunmaktadır (1).

NO_3^- ve NO_2^- 'in et ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanımı çok eskilere uzanır. 1900'lerde Polenske (14), tuzlanmış et ürünlerinde iyi bir kırmızı renk oluşumu için tuzun (NaCl) yalnız başına bunu sağlayamadığını, tuza doğal olarak bulaşmış olan NaNO_3 ve KNO_3 'ün kırmızı renk oluşumunu çok daha iyi geliştirdiğini çalışmaları sırasında gözlemiştir. Bu araştırıcının belirtmelerinden sonra «Curing = Küring» sözcüğü; yenebilir etlerin NO_3^- veya NO_2^- veya bunların her ikisinin varlığında tuz ile muamele edilerek, işlenmesi, muhafaza edilmesi ve daha değişik görünüm, tat ve aromada ürün-

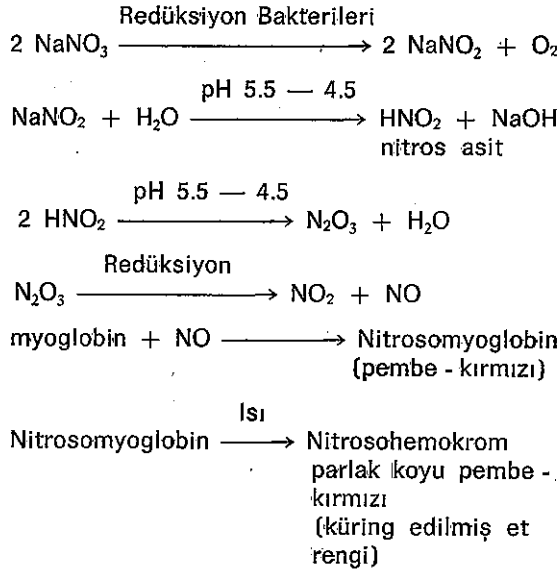
ler haline getirilmesi anlamında kullanılmaya başlanmıştır (6, 10).

NO_3^- ve NO_2^- 'nin et ürünleri kür işleminde asırlardır kullanılmasına rağmen, bilinçli olarak ilk defa NO_3^- kullanımı, 1914 yılında tavuk etlerinin muhafazası gayesiyle ete KNO_3 katılması ile başlamıştır. NO_3^- ve NO_2^- kullanımı bu tarihten sonra hızlı bir şekilde yaygınlaşmıştır. Bugün dünyada 250 kadar değişik tipteki sosis ve yüzlerce çeşitteki diğer et ürünlerine NO_3^- ve NO_2^- katılmakta ve bu şekilde üretilen et ürünleri günde binlerce tonu bulmaktadır (6).

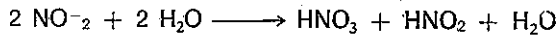
Et ürünlerinin kür işleminde NO_3^- ve NO_2^- fonksiyonlarının; aşağıdaki maddeler halinde özetlenebileceği Jacobson (10) tarafından belirtilmiştir :

1. Uygun düzeydeki NO_2^- , tuz ile birlikte et ürünlerinde çok tehlikeli zehirleyici etkiye sahip olan **Clostridium botulinum** bakterisinin çoğalmasını ve toksin salgılanmasını engeller.
2. NO_2^- 'in antioksidant özelliği vardır. Bu nedenle et ürünlerinde yağların oksitlenmesi ile meydana gelen ransidite (acılaşma) oluşumunu büyük ölçüde engellemektedir.
3. NO_3^- ve NO_2^- , küring edilmiş et ürünlerinin göze hoş görünen parlak kırmızı renk oluşumu ve ürünlerin kendilerine özgü tat ve aroma kazanmaları için esas olan kimyasal maddelerdir.

Et ürünlerine katılan NaNO_3 veya NaNO_2 'ten nitrik oksit (NO) aşağıda belirtilen reaksiyonlar sonucunda meydana gelip, myoglobin ile birleşerek Nitrosomyoglobin'e dönüşerek kür edilmiş etlerin pembemsi-kırmızı rengini oluşturmaktadır (8, 20).



Reaksiyonlar sırasında oluşan NO_2^- 'in belirli bir kısmı H_2O ile birleşerek nitrik ve nitros asitlerini de oluşturabilir (8).



Bu reaksiyon küring işlemi sırasında yalnız NaNO_2 katılan et ürünlerinin tüketimine hazır duruma geldiklerinde belirli bir miktar NO_3^- içermelerinin nedenini açıklayabilmektedir.

NO_2^- 'in ve dolayısıyla NO_3^- 'in gıdalarda ve özellikle et ürünlerinde zehirleyici etkiye sahip olan *Clostridium botulinum* bakterisinin çoğalmasını ve toksin salgılamasını engellediği 20. yüzyılın başından beri bilinmektedir (10). Yakın yıllarda yapılan pek çok araştırma, kür edilmiş çeşitli et ürünlerinde, tütsülenmiş balık, kümes hayvanları etlerinde ve çeşitli sosis ve salam tipi ürünlerde NO_2^- 'in *C. botulinum* çoğalmasını ve toksin salgılanmasını engellediğini göstermiştir (7).

NO_2^- 'in et ürünlerinin tat ve aromalarını olumlu yönde geliştirdiği ve küring edilen etlerin kendilerine özgü lezzeti kazanmalarında etkin olduğu pekçok araştırmacı tarafından belirtilmiştir (15). Kür edilmiş et ürünlerinin kendilerine özgü tat ve aromalarını veren özel kimyasal bileşikler bugüne kadar tam anlamıyla saptanamamıştır. Fakat, taze veya donmuş olarak muhafaza edilen etlerde meydana gelen bazı oksidasyon ara ürünlerinin kür edilmiş et ürünlerinde oluşmaması, bu ürünlerin değişik lezzet göstermelerinin nedeni olarak ileri sürülmektedir (18).

NO_2^- , et ürünlerinde oksidatif ransiditenin oluşumunu da büyük ölçüde engellemektedir (19). NO_2^- 'in ransiditeyi engellemedeki etkisinin, renk oluşumunu sağlayan reaksiyonlarla benzer olduğu gerçeği üzerinde durulmaktadır. Et içerisinde oksitlenmiş durumda bulunan Fe^{+++} — Heme bileşiği yağ oksidasyonunu kataliz eder özelliktedir. Kür yapılan etlerde NO_2^- 'in myoglobin ile olan reaksiyonu, renk pigmenti demirin indirgenmiş (Fe^{++}) durumda kalmasını sağlar. Fe^{++} 'in ise yağ oksidasyonu üzerinde katalik etkisi yoktur (19).

Yukarıda açıklanan oksidatif ransidite reaksiyonlarının; pişmiş olarak muhafaza edilen et ürünlerinin ısıtılmalarından sonra çoğu hallerde ortaya çıkan ve tüketici tarafından hoşça gitmeyen ısıtma sonrası kokuların (Warmed - Over Flover), kür yapılan etlerde oluşmasını önledikleri de ileri sürülmüştür (4, 19).

Et Ürünlerine Katılan NO_3^- ve NO_2^- Miktarları

NO_3^- ve NO_2^- 'in, kür yapılan et ürünlerinde özellikle parlak kırmızı renk oluşumunu gerçekleştirdiği ve yukarıda belirtilen diğer fonksiyonları nedeniyle et endüstrisindeki kullanımları artan bir şekilde devam etmiştir. Bazı hallerde insan sağlığını etkileyici dozlarda kullanıma durumları dahi ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, et ürünlerine katılan NO_3^- ve NO_2^- miktarlarını sınırlama gereği duyulmuş ve 1926 yılında A.B.D.'inde, son üründe NO_2^- miktarı 200 ppm'i geçmeyecek şekilde, işleme sırasında ürüne NO_3^- ve NO_2^- katılabileceği hükme bağlanmıştır (5). Bunu takiben pek çok Avrupa ülkesinde de, işlenecek ete katılacak veya tüketime hazır üründe bulunmasına müsaade edilen NO_3^- ve NO_2^- miktarları yönetmeliklerle belirlenmiştir (20). Bugün, Avrupa ülkelerinin çoğunda son üründeki NO_2^- miktarı 200 ppm ile sınırlandırılmış, Fransa, İtalya ve Finlandiya'da bu sınır 150 ppm, Danimarka'da 100 ppm, Japonya'da ise 70 ppm olarak belirlenmiştir. Son üründe bulunmasına müsaade edilen NO_3^- miktarında, ülkeler arasında çok daha fazla ayrıcalık gözükmektedir. Bu rakamlar 20 ppm ile 2000 ppm arasında değişmektedir.

Türkiye'de et ürünlerine katılmasına müsaade edilen NO_3^- ve NO_2^- miktarı Avrupa ül-

kelerinin büyük çoğunluğu ve A.B.D. ile uyumluluk göstermektedir. Ülkemizde sucuk, sosis ve salam yapılacak et hamuruna katılacak NO_3^- miktarı 500 ppm ve NO_2^- miktarı da 200 ppm ile sınırlandırılmıştır (20).

Et ürünlerine katılacak en uygun NO_3^- ve NO_2^- miktarını saptamak için bilhassa son yıllarda pekçok araştırma yapılmış ve halen de yapılmaktadır. Örneğin, A.B.D.'inde kür yapılacak parça et ürünleri ve sosis tipi ürünlere katılacak NO_2^- miktarı 156 ppm ve tüketimi sırasında yüksek sıcaklıklarda kızartılan beykın (bacon - domuz karın etlerinden yapılan bir çeşit pastırma) gibi ürünlere katılacak NO_2^- miktarı ise 125 ppm ile sınırlandırılmıştır (2).

Batı Alman Et Araştırma Enstitüsü araştırmacıları, 1981'de yayınladıkları çalışmaları neticelerinde, et ürünlerine katılan tuzun % 0.5 - 0.6'sı kadar ilave edilen NaNO_2 'in, antimikrobiyel etkisinde, renk, tat ve aroma oluşumundaki etkisinde önemli bir değişiklik olmaksızın % 0.4 - 0.5'e kadar indirilebileceğini belirtmişlerdir (12). Böylece, fermente sosislerde 150 ppm düzeyinde olan artık NO_2^- 'in yeni önerilen miktar ile 120 ppm'ye, bologna tipi sosislerde 100 ppm olan NO_2^- 'in 80 ppm'ye, kutulanmış çeşitli et ürünlerinde 50 - 115 ppm olan NO_2^- 'inde 40 - 95 ppm düzeylerine inmesine olanak sağlanabileceği belirtilmiştir (12).

NO_3^- ve NO_2^- et ürünlerinin haricinde İngiltere, Hollanda, İsveç ve Rusya gibi ülkelerde, peynirlere de üretim sırasında muhafaza edici olarak 100 mg NaNO_3 /kg veya 10 mg NaNO_2 /kg peynir miktarlarında da katılmaktadır (13).

NO_3^- ve NO_2^- 'in İnsan Sağlığına Olan Zararlı Etkileri

NO_3^- ve NO_2^- yalnız olarak ve küçük dozlarda bünyeye alındıklarında insan organizmasına olumsuz etkileri olmamaktadır. Fakat çok fazla miktarda NO_3^- ve NO_2^- bünyeye alınır veya gıdalara katılır ise, gıdalarda veya vücutta N - Nitroso bileşikleri oluşturarak zehirlenmelere ve kanserojenik etkilere neden olabilirler (1). Dünya Sağlık Teşkilatınca (WHO), bir insanın her Kg vücut ağırlığı için zararsız NaNO_3 veya KNO_3 miktarı 5 mg ve NaNO_2 ve-

ya KNO_2 miktarı da 0.4 mg olarak belirlenmiştir (20). Buna göre, 70 Kg ağırlığındaki bir insanın günlük zararsız dozları; NaNO_3 için 350 mg ve NaNO_2 için 28 mg'dır. Görüldüğü gibi, NO_2^- , NO_3^- 'tan 10 kattan daha fazla zehirlidir.

WHO, içme sularının NO_3^- 'ca fakir olmasını ve litrede 45 mg'ı geçmemesini, taze sebzelerde yaş ağırlık üzerinden Kg'da 300 mg'dan fazla NO_3^- bulunmamasını önermektedir (1, 13). Türkiye Gıda Mevzuatına göre, kaynak sularında 25 mg/l ve içme - kullanma sularında 45 mg/l NO_3^- 'a müsaade edilmektedir (3).

NO_3^- ve NO_2^- ilave edilmiş et ürünlerinin tüketilmesinden neticelenen hiç bir zehirlenme vakası veya ölüm olayına rastlanılmamıştır (16). Farelerle yapılan bir çalışmada, bir grup fare bütün hayat süreçleri boyunca 5000 mg/kg NaNO_2 içeren kuring edilmiş et ile beslenmiştir. Araştırma süresince hayvanlarda herhangi bir kronik zehirlenme, kanserojenik veya teratojenik durum meydana gelmemiştir (16). Buna karşın geçmiş 10 - 20 sene içerisinde dahi, yüksek miktarda NO_3^- içeren suların içilmesi veya sebzelerin yenmesi sonucunda yüzlerce çocuk zehirlenme vakaları ve bazı ölümlerle karşılaşmıştır (1, 16, 17). Bu nedenle, bazı sebzelerin devamlı olarak çok fazla tüketilmelerinde ve çocuklar için sebze mamaların üretiminde ve bunlarla özellikle süt çocuklarının beslenmesinde dikkatli ve bilgili olunması gereklidir.

Günlük yiyeceklerimiz içerisinde fazlaca tükettiğimiz sebzelerin bazıları oldukça yüksek düzeylerde NO_3^- içerir. Meyvelerin ve bazı sebzelerin NO_3^- miktarları ise oldukça düşüktür. Örneğin, taze ağırlık üzerinden kg'da ıspanak 1500 - 2000, havuç 300 - 600, yeşil fasulye 200 - 400, patates 300, çilek 150 ve domates 10 mg kadar NO_3^- içermektedir. Sebze ve meyveler içerdikleri NO_3^- miktarlarına göre; fazla NO_3^- içerenler (ıspanak, marul, turp, kırmızı pancar, yeşil fasulye), orta miktarda NO_3^- içerenler (karnabahar, havuç, yenen bazı otlar, patates, muz, çilek) ve az NO_3^- içerenler (domates, bezelye ve çeşitli meyveler) olmak üzere 3 gruba ayrılabilirler. Sebzelerden NO_3^- birikmesine bitki türü, bitki kısmı ve olgunluk

derecesi etki ettiği gibi ışık, sıcaklık, gübre çeşidi ve miktarı da etki etmektedir (1, 13).

Vücuda alınan NO_2 'in bir kısmı kandaki hemoglobuline etki ederek bunu hemiglobuline dönüştürür. Demir, hemoglobulinde Fe^{+2} , hemiglobulinde ise Fe^{+3} değerdedir. Fe^{+3} ihtiva eden hemoglobulin dokulara oksijen taşıyamaz ve methaemoglobinemia (Cyanose) olarak adlandırılan zehirlenme meydana gelir (11). Zehirlenmenin semptomları kusma, syanos, huzursuzluk ve şokdur. Süt çocuklarında vücut ağırlığının her bir Kg'ı için 5 mg NO_2 alınmasında bu zehirlenme görülebilir. Yetişkinlerin alyuvarlarında bulunan NADH - Methaemoglobin redüktaz enzim sistemi gibi enzimler, oluşan bu hemiglobulini bir-iki saat içerisinde tekrar oksihemoglobin ve hemoglobine indirgeyerek zehirlenmenin önüne geçerler. Üç aylığa kadar olan süt çocuklarında ve çok genç hayvan yavrularında bu enzim sistemi tam manasıyla gelişmemiştir. Bu nedenle zehirlenme meydana gelir. Gıdalarla alınan NO_3 , sindirim sisteminde bulunan ve gıdalarla alınan mikroorganizmalar tarafından NO_2 'te indirgenerek yine çocuk ve genç hayvanlarda bu tür zehirlenmeye neden olabilmektedir (17).

Et ürünlerine tüzüklerle belirtilen düzeylerde katılan NO_3 ve NO_2 'in yetişkin insan üzerinde zehirleyici etkisinin olmadığı araştırma

sonuçlarından anlaşılmaktadır (16). Fakat et ürünlerine katılan NO_3 ve NO_2 'in insan sağlığı açısından asıl öneminin, bunların ürün içerisinde veya insan midesinde oluşturabilecekleri çeşitli kanserojenik N - nitroso bileşikleri nedeniyle olabileceği ileri sürülmektedir.

Özellikle N - nitrosaminlerin, 1950 ve 1960 lardan sonra yapılan araştırmalar ile deneme hayvanlarında çeşitli kanserojenik tümörlere neden olduklarının saptanması ile bu sahada yapılan araştırmalar yoğunlaşmıştır. Son 10 - 12 sene içerisinde gıda sahasındaki araştırma konularının hiçbirisi, et ürünlerine ilave edilen NaNO_3 , NaNO_2 , ürünlerdeki artık NO_3 , NO_2 ve N - nitrosaminler kadar ilgi uyandırmamış ve diğer konularda bu kadar fazla sayıda araştırma yapılmamıştır (9).

İnsan bünyesine alınan günlük NO_3 ve NO_2 miktarı ve kaynakları, NO_3 ve NO_2 katılarak üretilen et ürünleri ve diğer gıdalarda oluşan N - nitrosaminler ve bunların kanserojenik etki ve dozları ve insan sağlığı açısından olan zararlı etkilerini gelecek yazımızda kapsamlı bir şekilde açıklamaya çalışacağız. Böylece, son yıllarda bazı çevrelerden et ürünlerine yöneltilen hücumlara, hem ilmi açıdan ve hemde memleketimiz açısından bir açıklık getirmeye çalışacağız.

K A Y N A K L A R

1. Anonymous 1978. Environmental Health Criteria 5. Nitrates, Nitrites and N-Nitroso Compounds. World Health Organization, Geneva.
2. Anonymous. 1978. Nitrite in Meat Curing. Risks and Benefits. Council for Agricultural Science and Technology Report No. 74 March 6, 1978, USDA, USA.
3. Aydın, M. 1976. Gıda Kontrolü ve Mevzuatı. Türkiye Odalar Birliği Matbaası, Ankara.
4. Bailey, M.E., and Swain, J.W. 1973. Influence of Nitrite on Meat Flavor. Proc. Meat Industry Research Conf. p. 29. American Meat Institute Foundation, Chicago, USA.
5. Besley, A.K., and Marsden, S.J. 1938. Suggestions for Curing and Smoking Turkeys USDA Bureau of Animal Industry Bull. 23, USA.
6. Cahill, V.R., Miller, J.C. and Parrett, N.A. 1976. «Meat Processing» Ed. Department of Animal Science, The Ohio State Uni., Colb., OH., USA.
7. Christiansen, L.N., Tompkin, R.B., Shaparis, A.B., Johnson, R.W. and Kautter, D.A. 1975. Effect of sodium nitrite and nitrate on *Clostridium botulinum* growth and toxin production in a summer style sausage. Food Sci. No: 488 - 490.
8. Fox, J.B., Townsend, W.E., Ackerman, S.A. and Swift, C.E. 1967. Cured color development during Frankfurter processing. Food Technol. 21: 386.
9. Gray, J.I. and Randall, C.J. 1979. The nitrite/N - nitrosamine problem in meats: An Update. J. Food. Proc. 42 (2): 168 - 179.

10. Jacobson, M.F. 1973. How Sodium nitrite can affect your health. Center for Science in the Public Interest. Washington, D.C., USA.
11. Kampe, W. 1981. Stickstoffdüngung und Gesundheit. Gemüse 17 (5): 195 - 196.
12. Leistner, L. 1981. «New nitrite regulation of West Germany,» Fleischwirtsch. 61 (2): 252 - 254, 1981.
13. Özçelik S. 1982. Bazı gıdalarda nitrit ve nitrozaminlerin oluşumu ve sağlığa zararlı etkileri. Gıda 82 (4): 183 - 188.
14. Polenske, E. 1891. Ueber den Verlust, Welchen das Rindfleisch und Nährwert durch das pökeln erleidet, sowie über die Veränderungen Salpeter - haltiger Pökellaken. Band 7, Heft 2 - 3. Berlin.
15. Sebranek, J.G., Schroder, B.G., Rust, R.E. and Topel, D.G. 1977. Influence of sodium erythorbate on color development, flavor and overall acceptability of Frankfurthers cured with reduced levels of sodium nitrite. J. Food Sci. 42: 1120.
16. Tannenbaum, S.R. 1976. Relative risk of nitrate and nitrite ingestion. Proc. Meat Ind. Research Conf. March 25 - 26, AMIF, USA.
17. Tannenbaum, S.R., Fett, D., Young, V.R., Land, P.D. and Bruce, W.R. 1978. Nitrite and nitrate are formed by endogenous synthesis in the human intestine. Science 200: 1487 - 1489.
18. Wasserman, A.E. 1974. Nitrite and the flavour of cured meat. II. Proc. International Symposium on nitrite in meat products. Pudoc, Wageningen, The Netherlands.
19. Westerberg, D.O. 1973. Cured meat flavor and the role of nitrite in its development. Proc. 26 th. Annual Reciprocal Meat Conf., American Meat Science Association, Penn, State University, p. 45.
20. Yıldırım, Y. 1979. Nitrat ve nitritin et ürünlerine katılma oranlarının sınırlandırılması. Gıda Bil, Teknol, Derg. II (1): 71 - 77.

DİZDARER

Analitik Kimyevi Maddeler

Bakteriyolojik Hazır Kültür Vasatları

Mikrobiyolojik Standard Reaktifler

Antibiyotik Diskler

Herçesit Laboratuvar Cihazı ve Malzemesi

Kalitatif - Kantitatif Filtre Kağıtları

Modern Çarşı, No. 207, Ulus/ANKARA, Tel : 11 57 70 - 11 76 13
P. K. 644, Telex : 42870, Telg. : DİZDARER