

Bazı Gıdalarda Nitrit ve Nitrozaminlerin Oluşumu ve Sağlığa Zararlı Etkileri

Doç. Dr. Sami ÖZÇELİK

Ata. Ün. Ziraat Fakültesi Süt ve Gıda Teknolojisi Bölümü — ERZURUM

ÖZET

Nitrat biriktiren kırmızı pancar, turp, ıspanak, havuç, maydanoz, kereviz, marul v.b. sebzelerde; uygun olmayan depolama şartlarında, işleme ve tüketim sırasında, bakteriyal metabolizma sonucu nitrat'dan zehirli nitrit üretilmektedir. Nitrit, özellikle süt çocuklarının kanında methemoglobin oluşturarak «methemoglobinemi» adı verilen zehirlenmeye sebep olmaktadır.

Muhafaza ve olgunlaştırma amacıyla nitrat ve nitrit katılan et, balık, peynir, süt tozu v.b. hayvansal gıdalarda; bakteri, sıcaklık ve kimyasal reaksiyonların etkisiyle «nitrozaminler» oluşmaktadır. Nitrozaminlerin zehirli ve kanserojen etkisi 1956 dan beri bilinmektedir.

1. GİRİŞ

Nitrat ve nitrit toprak, su ve bitkilerde önemli miktarda bulunur. Hayvan dokusundaki doğal miktarları çok azdır. Kullanılan azotlu gübre miktarına bağlı olarak, sebzelerde nitrat birikiminin arttığı, nitrit miktarının değişmediği bulunmuştur (6, 10, 21, 36).

Toprağa atılan azotlu gübre miktarı 80 kg/ha dan fazla olduğu zaman ıspanak, marul, kırmızı pancar, turp, havuç v.b. sebzelerde önemli ölçüde nitrat biriktiği bulunmuştur (8, 21, 28, 35). Meyvelerde bu birikim az olup; ar-

mut, elma, kiraz ve şeftali sularında ortalama nitrat miktarı 6.2 - 9.5 mg/l olarak bulunmuştur (19). Bazı gıdalarda bulunan nitrat miktarı Çizelge 1 de görülmektedir (35).

Süt çocuklarının beslenmesinde önemli ölçüde kullanılan bazı sebzelerde bulunan nitrat miktarı Çizelge 2 de verilmiştir (2).

Sebzelerde nitrat birikmesine ışık, sıcaklık, gübre miktarı, bitki türü, bitki kısmı ve olgunluk derecesi etki etmektedir (8).

Sodyum (veya potasyum) nitrat ve nitrit, bazı et ve süt ürünlerine muhafaza ve olgunlaştırma maddesi olarak katılmaktadır. Müsade edilen miktar ülkelere göre değişmekte, et ürünlerine katılan ortalama sodyum nitrit miktarı 150 - 500 mg/kg (ppm), sodyum nitrat miktarı 500 mg/kg olarak verilmektedir (12, 22, 33, 36, 37). Türk Gıda Mevzuatı'na göre et ürünlerine katılacak nitrit miktarı 200 mg/kg, nitrat miktarı 500 mg/kg olarak belirlenmiştir (3).

Ete katılan nitrat, denitrifikasyon bakterileri tarafından nitrit daha sonra azot okside (NO) indirgenir. Burada etkili olan enzimler, bakteriyal «nitrat - redüktazlardır». Azot oksit, etde bulunan miyoglobinin (Mb) yapısındaki «hem» prostetik grubu ile birleşerek «nitrozomiyoglobin» (NO - Mb) oluşturur. Nitrozomiyoglobin, ete pembe - kırmızı bir renk verir (9, 15, 22,

Çizelge 1. Bazı gıdalarda bulunan nitrat miktarı (35)

Grup	Sebze ve meyve	mg NO ₃ /kg Taze ağırlık
Fazla NO ₃ ihtiva edenler	Kırmızı pancar, turp, ıspanak, marul	200 - 4000
Orta derecede NO ₃ ihtiva edenler	Karnabahar, havuç, yenen otlar, patates, muz, çilek	30 - 600
Az NO ₃ ihtiva edenler	Brüksel lahanası, domates, bezelye, meyveler	< 10

Çizelge 2. Bazı sebzelerde bulunan nitrat miktarı (2)

Sebze	mg NO ₃ ⁻ /kg Taze ağırlık
Ispanak	1500 - 2000
Havuç	300 - 600
Yeşil fasulye	200 - 400
Patates	300
Çilek	150
Domates	10

34, 35, 38). Nitrat ve nitrit ile birlikte ete katılan askorbik asit (vitamin C), hafif asit ortamda nitritten azot oksit oluşumunu hızlandırır ve kahverenkli metmiyoglobini indirger (34).

Ete katılan nitrat ve nitrit ayrıca, NaCl ile birlikte *Staphylococcus*, *Clostridium botulinum* v.b. zararlı bakterilerin gelişmesini engeller (5, 9, 34, 36, 37).

İngiltere, Hollanda, Rusya ve İsveç gibi ülkelerde, üretilen peynir çeşitlerine, muhafaza maddesi olarak 100 mg/kg oranında sodyum nitrat, en fazla 10 mg/kg oranında sodyum nitrit katılmaktadır (11, 36).

Bazı çalışmalarda, sodyum nitritin % 0.02-0.05 oranında, NaCl (% 2 - 20) ile birlikte, balık ve balık unu muhafazasında kullanıldığı belirtilmektedir (36).

2. BİTKİSEL GIDALARDA NİTRİT OLUŞUMU

Bakteriyal metabolizma sonucu, nitrat ihtiva eden sebze ve ürünlerinde, uygun olmayan depolama şartlarında, işleme ve tüketim sırasında nitrat'dan, zehirli nitrit üretilmektedir. Ayrıca, fazla nitrat ihtiva eden gıda ve içme suyunun tüketilmesi halinde, barsaklarda da nitrit oluşmaktadır (1, 7, 14, 35).

Bakteriyal olarak nitratın indirgenmesi iki yolla olmaktadır :

a. Nitrat; nitrit, azot oksit ve hidroksilamin üzerinden amonyak'a kadar indirgenir. Bu yol «nitrat - asimilasyon» olarak tanımlanır ve fazla nitrit birikmez.

b. Nitrat, anaerob ve fakultatif anaerob bakteriler tarafından, nitrit, azot oksit ve diazot oksit üzerinden moleküler azota kadar indirgenir. Bu yol «nitrat - dissimilasyon» olarak tanımlanır ve bu durumda fazla miktarda nitrit birikir. Her iki durumda da etkili enzimler, bakteriyal nitrat ve nitrit redüktazlar'dır. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (1, 28).

Nitratın nitrite indirgenmesi, çok sayıdaki aerob ve anaerob bakterileri tarafından sağlanmaktadır. Önemli bakteriler; *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens*, *Escherichia coli*, *Micrococcus denitrificans* ve *Enterobacter aerogenes*'dir (1, 4, 28, 31, 35).

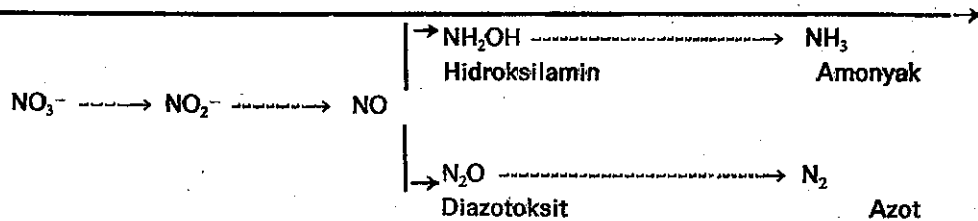
Ispanak püresi ile yapılan bir çalışmada, 25°C de 26 saat'lik süre içerisinde oluşan nitrit miktarının 228.5 mg/kg (taze ağırlık) olduğu bulunmuştur (17). Benzer şekilde, çocuk gıdaları ile yapılan çalışmalarda, nitrit oluşumu için uygun sıcaklığın 25°C, sürenin ise 20 saat olduğu bulunmuştur (7).

Nitrat biriktiren sebzelerle yapılan salata, yemek ve çocuk yiyeceklerinin oda sıcaklığında bir gün bekletilmeleri halinde, bu gıdalarda tehlikeli ölçülerde nitrit oluşabileceği görülmektedir (1, 4, 35). Nitrit üreten ve yukarıda önemlileri belirtilen bakteriler, sebzelerin yüzeyinde doğal olarak bulunur veya pişirilen sebzelere sonradan bulaşır. Barsakda nitrit üretebilen *E. coli* ve *E. aerogenes*, barsağın doğal mikroflorasıdır (14, 35).

2.1. Nitrat ve Nitrit'in Sağlığa Zararları Etkileri

Az miktardaki nitrat sağlığa zararlı değil-

Nitratamonifikasyon

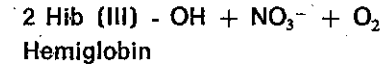
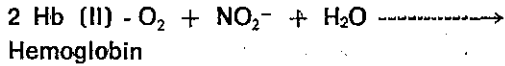


Denitrifikasyon

dir. Türk Gıda Mevzuatı'na göre, kaynak ve içme - kullanma sularında müsaade edilen nitrat miktarı, sırasıyla 25 ve 45 mg/l dir (3). Zehirli nitrat miktarı yetişkinler için 500 - 2000 mg/l, süt çocukları için 40 mg/l içme suyu olarak verilmektedir. Gıdalarda müsaade edilen miktarı ise, en fazla 250 mg/kg olarak belirlenmiştir (21).

Bünyeye alınan günlük nitrat miktarı 50-120 mg, nitrit miktarı 2-5 mg dır. Alınan nitratın % 70 i sebzelerden, % 20 si nitrat katılan gıdalardan ve % 10 u da hububat, süt ürünleri ve meyvelerden kaynaklanır (8, 35, 40).

Nitrit, nitrata göre 10 kat daha zehirlidir (4). Nitrit, aşağıda verilen eşitlik gereğince, kandaki hemoglobini «methemoglobin'e (hemiglobin)» dönüştürür. Burada demir, Fe^{+++} şeklindedir (1).

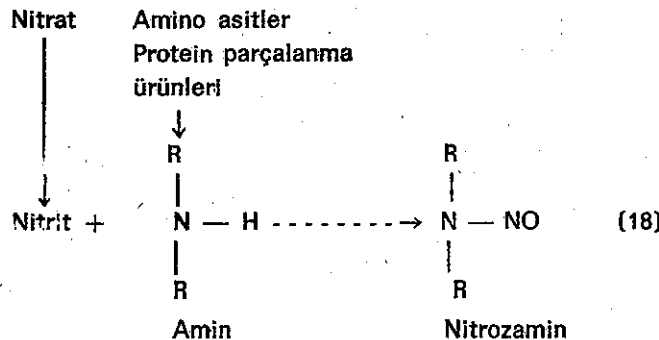


Böylece oluşan hemiglobin, dokulara oksijen taşıyamaz ve bunun sonucu «methemoglobinemi (cyanose)» adı verilen zehirlenme görülür (1, 7, 13, 21, 22, 35). Süt çocuklarında, vücut ağırlığının her kg'ına 5 mg nitrit düşmesi halinde methemoglobin oluşması söz konusudur (7, 28).

Yetişkinlerin kanında oluşan hemiglobin, alyuvarların sahip olduğu diaforaz enzim sistemiyle birkaç saat içinde tekrar hemoglobine indirgenmektedir (1).

2.2. Nitrit Zehirlenmesine Karşı Alınacak Tedbirler

a. Çocuk maması ve diğer gıdaların hazır-



lanmasında kullanılan içme suyu, fazla nitrat ihtiva etmemelidir.

b. İçme suları nitrat yönünden fakir olmalıdır. Dünya sağlık teşkilatı (WHO) bu miktarı 50 mg/l olarak önermektedir (21).

c. Özellikle nitrat biriktiren sebzelere fazla azotlu gübre verilmemelidir. Sebzelerde müsaade edilen en çok nitrat miktarı 300 mg/kg (taze ağırlık) olmalıdır (28).

d. Nitrit oluşumu bakteri gelişmesi sonucu olduğu için, hazırlanan mama ve yemekler buzdolabı sıcaklığında (4°C) saklanmalıdır.

3. HAYVANSAL GIDALARDA NİTROZAMİNLERİN OLUŞUMU

Muhafaza ve olgunlaştırma amacıyla hayvansal gıdalara, özellikle et ürünlerine katılan nitrat ve nitrit, bu gıdalardaki sekonder aminlerle birleşerek «nitrozaminleri» oluştururlar. Burada nitrat, önce bakteriler tarafından nitrite indirgenir (18, 24, 25, 29, 36, 40).

Nitrozamin oluşumu için gerekli sekonder aminler, amino asitler ve proteinlerin parçalanma ürünlerinden kaynaklanır. Nitrozamin oluşumunda, bakteri ve sıcaklık (100° - 185°C) etkili olmaktadır (21, 24). Uygun pH aralığı 3 - 7 olarak verilmektedir (18). Çeşitli araştırmacılar midede, belirli fizyolojik şartlarda, kimyasal reaksiyon veya bakteriler vasıtasıyla nitrozamin sentezlendiğini belirtmektedirler (1, 23, 39).

Möhler ve El-Refai (27), yaptıkları çalışmada mısır silajında 10 - 100 mg/kg değerleri arasında nitrozamin oluştuğunu, ancak bu silajın yedirildiği hayvanların sütlerinde nitrozamin olmadığını bulmuşlardır.

Yapılarına göre çeşitli nitrozamin vardır. En önemlileri dimetilnitrozamin (DMN), dietil-

nitrozamin (DEN), nitrozopirolidin (NPYR), metilbenzilitrozamin ve nitrozopiperindin'dir (22, 36).

3.1. Nitrozaminlerin Sağlığa Zararlı Etkileri

Nitrozaminlerin kanserojen etkiye sahip oldukları 1956 dan beri bilinmektedir. Gıdalardaki tolerans sınırı 0.005 - 0.01 mg/kg olarak verilmektedir (18, 21, 26; 36).

Yapılan çeşitli çalışmalarda, nitrozaminlerin hücredeki dezoksiribonükleik asit (DNA) yapısına etki ederek, mutajen bir özelliğe sahip olduğu bulunmuştur (18, 36).

Fare, sıçan, tavşan ve köpek ile yapılan denemelerde, 10 - 40 mg/kg (vücut ağırlığı) oranında verilen DMN dozunun, belirtilen hayvanlarda karaciğer bozukluklarına sebep olduğu ve bazen deneme hayvanlarının hepsini öldürdüğü bulunmuştur. DMN, koyun ve kürk hayvanları için daha zehirlidir. Bir defaya mahsus 5 mg/kg (vücut ağırlığı), 12 defa gınaşırı 0.5 mg/kg (v.a.) DMN dozunun koyunlar için öldürücü olduğu belirtilmektedir (36).

Diyette bulunan 50 - 200 ppm'lik ve vücut ağırlığına göre 30 mg/kg DMN dozunun sıçanda, karaciğer ve böbrek kanseri yaptığı bulunmuştur. Aynı şekilde, diğer nitrozaminlerin de çeşitli dozlarda kanserojen olduğu belirtilmektedir (36).

3.2. Nitrozamin Oluşumuna Karşı Alınacak Tedbirler

Yapılan bir çalışmada, ete katılan 25, 75

veya 156 ppm nitrit miktarının aroma oluşumu, renk ve ürünün tutunması yönünden aynı etkiye sahip olduğu ve en düşük miktarın seçilmesi önerilmektedir (12).

Et ürünlerine katılan nitrit miktarını azaltma yönünde çalışmalar yapan Berry ve Blumer (5), istenilen aroma oluşumunu sağlamak ve istenmeyen bakterilerin gelişmesini önlemek için, 40 ppm sodyum nitrit ile birlikte 2600 ppm potasyum sorbat miktarının uygun olduğunu belirtmektedirler. Başka çalışmalarda, muhafaza amacıyla, kümes hayvanlarının etlerine, nitrat ve nitrit yerine sorbik asit ve potasyum sorbat katmanın iyi sonuç verdiği belirtilmektedir (20, 32).

Yapılan çeşitli çalışmalarda askorbik asit ve sodyum askorbat'ın, nitrozamin oluşumunu engellediği bulunmuştur. Bu durumda askorbik asit/nitrit oranının, 2/1 olması gerektiği belirtilmektedir (18, 21, 22). Hauser ve Heiz (16), ete katılan 400 mg/kg oranındaki sodyum askorbat + askorbilpalmitat'ın, DMN ve NPYR miktarını 3 - 8 ppb seviyesine düşürdüğünü bulmuşlardır.

Rayman ve ark. (30), et ürünlerine aroma sağlamak ve *Clostridium* gelişmesini önlemek için, 40 ppm nitrit ile 75 ppm nisin karışımının uygun olduğunu belirtmektedirler. Başka çalışmalarda, muhafaza amacıyla balık etine nitrit yerine klortetrasiklin katıldığı belirtilmektedir (36).

ZUSAMMENFASSUNG

Bildung von Nitrit und Nitrosaminen in einigen Lebensmitteln und deren schädliche Wirkung auf Gesundheit

In nitrathaltigen Lebensmitteln, wie Rote Bete, Rettich, Spinat, Möhre, Petersilie, Sellerie, Kopfsalat u.a., kann durch bakterielle Stoffwechselprozesse bei ungünstiger Lagerung, Verarbeitung und Verbrauch aus Nitrat toxisches Nitrit gebildet werden. Nitrit bildet besonders im Blut von Säuglingen Methämoglobin, das «Methämoglobinaemie» verursacht.

Zur Konservierung und Pökellung von Fleisch, Fisch, Kaese, Milchpulver u.a. werden Nitrat und Nitrit zugesetzt. In diesen tierischen Lebensmitteln werden durch die Einflüsse von Bakterien, Temperatur und chemischen Prozessen Nitrosamine gebildet. Toxische und kanzerogene Wirkungen von Nitrosaminen sind seit 1956 bekannt.

KAYNAKLAR

1. Acar, J. 1975. Zum Problem der Nitritbildung bei Tiefgefrier-Gemüseprodukten unter besonderer Berücksichtigung der Temperatur und der Nitritbildenden Mikroorganismen. Diss. beim Fachbereich Umweltsicherung der Justus Liebig - Universität, Giessen. 111S.
2. Auffray, A. et Paufigue, J. 1976. Comment réduire la teneur en nitrates dans les aliments de l'enfance. *Ann. Nutr. Alim.* 30: 701-705.
3. Aydın, M. 1976. Gıda Kontrolü ve Mevzuatı. T. Odalar Birliği Matbaası, Ankara. s. 525-528, 597.
4. Aworh, O.C., Hicks, J.R., Lee, C.Y., and Minotti, P.L. 1980. Effects of Chemical Treatments and Controlled Atmospheres on Postharvest Nitrate-Nitrite Conversion in Spinach. *J. Food Sci.* 45, 3: 496-498.
5. Berry, B.W. and Blumer, T.N. 1981. Sensory, Physical, and Cooking Characteristic of Bacon Processed with Varying Levels of Sodium Nitrite and Potassium Sorbate. I. *Food Sci.* 46, 2: 321-327.
6. Blanc, D. 1976. Aptitudes à l'accumulation des Nitrates de quelques productions maraichères. *Ann. Nutr. Alim.* 30: 667-672.
7. Borneff, J. 1971. Hygiene. Georg Thieme Verlag, Stuttgart. S. 61-64.
8. Braem, E., Moser, H., Gysi, Ch., Matthaeus, D. und Keller, F. 1981. Nitratgehalt verschiedener Kopfsalatsorten. *Gemüse* 17, 3: 85-86.
9. Bousset, J. et Fournaud, J. 1976. L'emploi des nitrates et des nitrites pour le traitement des produits carnés: aspects technologiques et microbiologiques. *Ann. Nutr. Alim.* 30: 707-714.
10. Concaret, J., Chrétien, J. et Mere, C. 1976. Les nitrates dans les sols et dans les sols et dans les eaux. *Ann. Nutr. Alim.* 30: 637-643.
11. Devoyod, J.J. 1976. L'emploi des nitrates dans la fabrication des fromages. *Ann. Nutr. Alim.* 30: 789-792.
12. Du Bose, C.N., Cardello, A.V., and Maller, O. 1981. Factors Affecting the Acceptability of Low-Nitrite Smoked, Cured Ham. *J. Food Sci.* 46, 2: 461-463.
13. Faivre, J., Faivre, M., Klepping, C. et Roche, L. 1976. Les méthémoglobinémies induites par l'ingestion de nitrites et de nitrates. *Ann. Nutr. Alim.* 30: 831-838.
14. Fritsch, P. et de Saint-Blanquat, G. 1976. Formation des nitrites à partir des nitrates dans le tube digestif. *Ann. Nutr. Alim.* 30: 793-804.
15. Froin, A., Cordier, J.P., Thenot, M., Bazile, I. et Jondeau, D. 1976. Structure des pigments nitroso des viandes. *Ann. Nutr. Alim.* 30: 767-771.
16. Hauser, E. und Heiz, H.J. 1980. Beeinflussung der Nitrosaminbildung in Bacon durch Zusatzstoffe. *Arch. für Lebensmittelhygiene* 31, 2: 43-45.
17. Herrmann, K. 1970. Tiefgefrorene Lebensmittel. Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg. s. 136-139.
18. Hofmann, K. 1979. Die Nitrosamine - ein Problem, das alle angeht. *Fleischwirtschaft* 59, 6: 823-825.
19. Huguet, C., Bonafous, M. et Ducaillar, G. 1976. Études sur la présence des nitrates dans les fruits à pépins et à noyaux. *Ann. Nutr. Alim.* 30: 637-682.
20. Huhtanen, C.N., and Feinberg, J. 1980. Sorbic Acid Inhibition of *Clostridium botulinum* in Nitrite-free Poultry Frankfurters. *J. Food Sci.* 45, 3: 453-457.
21. Kampe, W. 1981. Stickstoffdüngung und Gesundheit. *Gemüse* 17, 5: 195-196.
22. Klettner, P. G. 1979. Verminderung der Zugabe von Nitrit und Nitrat zu Pökelfleischwaren. *Fleischwirtschaft* 59, 2: 178-181.
23. Klein, D., Gaconnet, N., Beaufrand, M.J. et Debry, G. 1976. Formation de nitrosamines dans le tractus digestif humain: Evolution du pH et des concentrations et nitrates et nitrites dans le suc gastrique au cours de la digestion. *Ann. Nutr. Alim.* 30: 813-821.
24. Kotter, L., Schmidt, H. und Fisher, A. 1977. Zur Nitrosaminbildung in gereiften Fleischwaren. *Archiv für Lebensmittelhygiene* 28, 1: 8-11.
25. Liepe, H. U. und Pfeil, E. 1979. Nitrate, Nitrite, und Nitrosamine. *Fleischwirtschaft* 59, 6: 826-830.
26. Montesano, R. 1976. Cancérogénicité des composés N-nitrosés. *Ann. Nutr. Alim.* 30: 867-871.
27. Möhler, K. und El-Refai, E. M. 1981. Das Nitrosaminproblem in der menschlichen Umwelt. *Z. Lebensm. Unters. -Forsch.* 172: 449-453.
28. Müller, G. 1977. Grundlagen der Lebensmittelmikrobiologie. Steinkopf Verlag, Darmstadt. S. 146, 178-179.
29. Pedersen, E., and Meyland, I. 1981. Nitrate, Nitrite, and Volatile Nitrosamines in Pickled Fish Prepared with Addition of Nitra-

- te. Z. Lebensm. Unters. -Forsch. 173: 359-361.
30. Rayman, M.K., Aris, B., and Hurst, A. 1981. Nisin: a Possible Alternative or Adjunct to Nitrite in the Preservation of Meats. *Appl. Environ. Microbiol.* 41, 2: 375-380.
31. Reisner, G.S. 1978. Detection of Bacterial Nitrite Production from Nitrate by Nitrate Starch-Iodide Agar Medium. *Appl. Environ. Microbiol.* 36, 2: 334-385.
32. Robach, M.C., To, E.C., Meydav, S., and Cook, C.F. 1980. Effect of Sorbates on Microbiological Growth in Cooked Turkey Products. *J. Food Sci.* 45, 3: 638-640.
33. Rochize, S. 1976. Les nitrates et nitrites comme additifs aux aliments. *Ann. Nutr. Alim.* 30: 715-742.
34. Schormüller, J. 1966. Die Erhaltung der Lebensmittel. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart. S. 720-725.
35. Selenka, F. 1980. Gesundheitliche Beurteilung des Nitrats im Trinkwasser. *Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B* 172: 44-58.
36. Sen, N.P. 1974. Nitrosamines. In *Toxic Constituents of Animal Foodstuffs: I. E. Liener (ed.)*. Academic Press, New York and London. p. 131-194.
37. Shaw, B.G., and Harding, C.D. 1978. The Effect of Nitrate and Nitrite on the Microbial Flora of Wiltshire Bacon after Maturation and Vacuumpacked Storage. *J. Appl. Bacteriol.* 45, 1: 39-47.
38. Smith, J.L., and Palumbo, S.A. 1978. Reduction of Nitrate in a Meat System by *Lactobacillus plantarum*. *J. Appl. Bacteriol.* 45, 1: 153-155.
39. Szyllit, O., Duchuzeau, R., Champ, M. et Klein, D. 1976. La Formation des nitrosamines dans le tube digestif. *Ann. Nutr. Alim.* 30: 805-812.
40. Terplan, G., Bucsis, L. und Heerdegen, Ch. 1980. Nitrosamine in Futter, Milch und Milchprodukten. *Archivfür Lebensmittelhygiene* 31, 1: 1-5.



AKKENT

SAF MEYVE SUYU



**hayat veren
doymsuz lezzet**

AKKENT KALKINMA KOOPERATİFİ ÇAL-DENİZLİ TEL: 1-24