

GIDA ENDÜSTRİSİNDE OZON UYGULAMALARI

OZONE APPLICATIONS IN FOOD INDUSTRY

Alper KUŞÇU, Fikret PAZIR

Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Bornova, İzmir

ÖZET: Ozon gıda endüstrisinde pek çok uygulama alanı bulunan güçlü bir antimikrobiyal ajandır. Yüksek reaktivitesi, kendiliğinden parçalanarak ortamda zararlı bileşik bırakmaması ozonun gıdalarda kullanımını güvenilir hale getirmektedir. Ozonun gaz ve su fazında mikroorganizmalar üzerine olan etkisi çeşitli araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Düşük konsantrasyonda, kısa süreli ozon uygulaması bakteri, küt, maya ve virüsleri inaktif etmek için yeterli olmaktadır. Mikroorganizmaların ozona olan duyarlıklarını fizyolojik özelliklere (sıcaklık, pH, nem miktarı vb.) göre değişmektedir. Gıda endüstrisinde ozon uygulaması en çok gıda ürünlerinin (meyve-sebzelerin, kuru ürünlerin, etlerin vb.) yüzeyindeki kontaminasyonun önlenmesi ve su arıtımına yönelik olmaktadır. Mikotoksinerin detoksifikasiyonunda ozonun gaz fazı kullanılmaktadır. Aşırı ozon kullanımı gıdaların renk ve tadında olumsuzluklara sebep olabilmektedir.

ABSTRACT: Ozone is a powerful antimicrobial agent that has numerous potential applications in the food industry. High reactivity, spontaneous decomposition without residues in the medium make ozone safety in food products. The effect of ozone, in the gaseous or aqueous phases on microorganisms was determined by various researchers. Short application time at relatively low ozone concentration is sufficient to inactivate bacteria, molds, yeasts and viruses. Susceptibility of microorganisms to ozone varies with the physiological properties such as temperature, pH, humidity, etc. Ozone applications in food industry are mostly related to decontamination of food products (vegetables, fruits, dry foods, meat, etc.) surface and water treatment. The gaseous phase is being used in detoxification of mycotoxins. Excessive use of ozone may cause discoloration and deterioration of food flavor.

GİRİŞ

Gıda endüstrisi, tüketicilerin isteği yönünde son ürüne daha taze ve daha güvenli bir özellik kazandıracı nitelikte, kimyasal katkı maddesi azaltılmış, en az seviyede işleme tabi tutulmuş gıda işleme teknolojilerine doğru yönelmeye başlamıştır (KHADRE, YOUSEF ve KIM 2001, ÜNAL, KIM ve YOUSEF 2001). Yüksek basınç, puls elektrik alanı ve yüksek vurgulu puls ışık uygulamaları gibi teknolojilerin yanı sıra geleneksel sanitasyon ajanlarına alternatif olan, potansiyel antimikrobiyal özelliğe sahip ozon uygulamaları da son zamanlarda ilgi odağı oluşturan konulardan birisi olmaktadır. Gıda endüstrisinde hipoklorit ve dördüncü amonyak bileşikleri mikroorganizmaların ve sebep oldukları gıda kaynaklı hastalıkların önlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Sanitasyonda kullanılan bazı ajanların ve çeşitli reaksiyonlar sonucu açığa çıkan yan ürünlerinin sağlık yönünden zararlı olmaları sebebiyle kullanımları sınırlanmış veya tamamen yasaklanmıştır (KIM, YOUSEF ve DAVE 1999 a; ÜNAL vd 2001, KHADRE ve YOUSEF 2002). Ozon bileşiği güçlü bir dezenfektan olmasının yanında, klorlu bileşiklerin sebep olduğu trihalometan (THM) ve dioksiner gibi zararlı yan ürünlerin oluşumuna neden olmamakta ve spontane olarak parçalandığından belli bir süre sonra ortamda kalıntı bırakmamaktadır (RESTAINO, FRAMPTON, HEMPHILL ve PALNIKAR 1995, KIM vd 1999 a, CEMEROĞLU, YEMENİCİOĞLU ve ÖZKAN 2001, ANON. 2003 a). Amerika'da 1997 yılının ortalarında uzman heyet kurulunun halka yapmış olduğu açıklamada gıda endüstrisinde ozon kullanımının GRAS (Generally Recognized as Safe) statüsünde olduğu belirtilmiştir (Kim vd 1999 a; Moore, Griffith ve Peters 2000). 2000 yılının Ağustos ayında Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), Amerika'da gıdaların işlenmesinde ve depolanarak muhafaza edilmesinde ozonun su ve gaz fazı şeklinde doğrudan kullanımına izin vermiştir (KHADRE vd 2001). Buna karşın Avrupa'nın bir çok ülkesinde, İskandinav ülkelerinde, Japonya'da ve bazı diğer ülkelerde ozonun su, hava, peynir, et ve meyvelerin dezenfeksiyonunda kullanımına belli kurallar çerçevesinde izin verilmiş bulunmaktadır. Özellikle meyve ve sebzelerin yüzey dezenfeksiyonu amacıyla ozon kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Halen üzüm, böğürtlen, turuncigiller, şeftali, çilek ve armutların yüzey dezenfeksiyonunda başarıyla kullanıldığı bildirilmektedir (CE-MEROĞLU vd 2001).

belirtilerinin gözlenmediğini bildirmektedir. ACHEN ve YOUSEF (2001) yaptıkları çalışmada *E. coli* O157:H7 ile inoküle ettiğleri elmaları % 12-14 ozon gazı elde edilen sistemde ozonlanmış suda 3 dakika daldırarak bekletme ve 10 µm gözenekli aeratörle ozonun suya verilmesi şeklinde 3 dakika muamele ederek toplam sayıda daldırarak bekletmede 2.6 log₁₀ cfu/g azalma, aeratörlü sistemde 3.7 log₁₀ cfu/g azalma tespit etmişlerdir. Sofralık üzümü üzerine yapılan bir çalışmada 20 dakika 8 mg/L ozon uygulamasıyla bakteri, küp ve mayalar üzerinde toplam sayının azaltıldığı bildirilmektedir (SARIG vd 1996). BARTH, ZHOU, MERCIER ve PAYNE (1995), 0.1-0.3 ppm ozon gazı atmosferinde 2°C'de 12 gün süresince depolanan böğürtlenlerde herhangi bir hasar, kalitede azalma ve yüzeyde fungal bir gelişmenin olmadığını belirtmektedirler. Ayrıca böğürtlenlerin depolanmasında başlangıçtaki renge en yakın değeri 0.3 ppm ozon uygulamasıyla elde ettiğlerini belirtmektedirler. İnoküle edilmiş çilekler üzerine yapılan bir çalışmada çilekler kontrol ve 2°C'de 1.5 µg/L ozonla zenginleştirilmiş atmosferde depolanmışlar ve ozon uygulamasıyla inoküle olmuş çileklerde bozulma oranı azaltılmış, ağırlık kaybı ile yumuşama kontrole göre çok daha az seviyede gerçekleşmiş fakat aromada bir takım kayıpların olduğu saptanmıştır (NADAS, OLMO ve GARCIA 2003). Böğürtlen ve çilek gibi yıkama sonrası kalite özelliklerinde duyusal kaybın gözlemlendiği hassas meyvelerde ozon uygulaması, ozonlu suyla yıkama yerine genelde ozon gazı atmosferinde muhafaza etme şeklinde uygulanmaktadır. Böylece duyusal niteliklerde kayıpların önlenmesi amaçlanmaktadır.

Sebzelerde de ozon uygulamasıyla meyvelerin işlenmesindekine benzer avantajlar söz konusu olmaktadır. Soğanların ve patateslerin polietilenle sarılı tahta odada haftada 5 gün, 8'er saat 0.2 µg/L ozon atmosferinde depolanması üzerine yapılan bir çalışmada oksijen tüketiminde, katalaz ve peroksidaz aktivitelerinde azalma, yüzey mikrofloralarındaki mikroorganizmaların inhibe edilebilikleri belirlenmiştir. Depolama sonunda ozonla muamele edilmiş soğanların % 1'i patateslerin % 0.8'i, kontrollerde ise soğanların % 9.7'si ile patateslerin % 6.7'sinde bozulma gözlenmiştir (KIM vd 1999 a). KIM vd (1999 b) doğranmış marulların mezofilik ve psikrofilik bakterilerle inoküle edilmesinden sonra 5 dakika 1.3 mM ozon konsantrasyonuna sahip su ile yıkaması sonucu mezofilik bakterilerde 3.9 log'luk, psikrofilik bakterilerde 4.6 log'luk azalma olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca yapılan çalışmada ozonlu su ve ozonun suya enjekte edilmesi şeklinde farklı iki uygulama mukayese edilmiş, ozonun suya aeratörle enjekte edilmesinin daha etkili olduğu saptanmıştır. LIEW ve PRANGE (1994) mikrotoksijenik küfle inoküle edilmiş havuçları 0-60 mg/L konsantrasyonlu 0.5 L/dak. ozon gazı ile 28 gün, 8'er saat muameleye tabi tutmuşlardır. 60 mg/L konsantrasyondaki ozon uygulamasıyla mikroorganizmaların günlük büyümeye hızında % 50'lik bir azalma tespit ettiğlerini bildirmektedirler. Sebze işlemeye kullanılan su, proses tekrar kullanılrsa sebze kalıntıları ve mikrobiyal bulaşma gibi durumlardan dolayı ozon işleminin yetersiz kalma tehlikesi vardır.

Kuru Ürünler

Bacillus ve *Micrococcus* bakteri türleri tahlil, kuru fasulye ve baharatlarda genel olarak bulunan bakteri türleridir. Bu mikroorganizmaların sayıları 50 mg/L ozon uygulamasıyla 1-3 log'luk bir azalma göstermektedir. Tahıl tanesi, tahlil unu, kuru fasulye ve baharatlara 0.5-50 mg/L konsantrasyonları arasında 1-6 saat süresince sıcaklık sınırları 5-50 °C arasında olacak şekilde ozon uygulanmıştır. Kuru ürünlerde bazı istisnalar hariç düşük sıcaklıkta ve uzun süren ozon uygulamasıyla daha yüksek mikrobiyal inaktivite sağlanmıştır. Bu ürünlerde 5 ppm'in altında ozon uygulamasıyla nadiren lipid oksidasyonu gerçekleşirken, ozon konsantrasyonu yükseldikçe lipid oksidasyonun da arttığı belirtilmektedir (KIM vd 1999 a). NAITOH, SAWADO ve YAMAGUCHI (1989) yaptıkları çalışmada buğday ununa 0.5-50 ppm ozon konsantrasyonunu 6 saat süresince uygulamışlar. Unda mikrobiyal gelişme engellenmiş, depolama süresi uzatılmış, fakat depolama süresince tiamin içeriğinde % 4-17 arasında azalma tespit edilirken duyusal kalitede bir olumsuzluk tespit edilmediği bildirilmektedir. KIM vd (1999 a) ozon gazı atmosferinde depolanan sarımsakların ağırlıklarında kontrollere göre % 3.7 oranında verimin fazla olduğu ve *Penicillium*'dan kaynaklanan kaybın da azaldığını belirtmektedirler. Aynı çalışmada 5-20 ppm ozon gazının 30 saniye uygulanmasıyla uçucu yağılardan açığa çıkan gaz bileşenlerinin % 60-90 oranında parçalandığı bildirilmektedir. ZHAO ve CRANSTON (1995) yaptıkları çalışmada karabiber tanesi ve öğütül-

müş karabiberde sterilizasyon amaçlı kullanılan etilen okside alternatif olarak ozon uygulamasını denemişlerdir. Karabiber taneleri suya daldırılarak 6.7 mg/L 10 dakika 6L/dak. ozon gazı enjekte edilmesiyle mikrobiyal yükte 3-4 log'luk azalma saptanırken, öğütülmüş karabiberler 6 saat süresince ozon gazı ile muamele edilmişler ve mikrobiyal yükte 3-6 log'luk azalma saptamışlardır. Ayrıca ozon uygulamasıyla karabiber tanelerinin uçucu yağ bileşenlerinde bir değişim olmadığı belirtilirken, öğütülmüş karabiberde kontrolde tespit edilen 16 bileşenin ozon uygulaması sonrası tespit edilemediği, yine öğütülmüş karabiberde ozon uygulaması sonrası kontrolde olmayan 14 yeni bileşeninoluştugu bildirilmektedir. Mc KENZIE vd (1997) mikotoksinlerce kontamine olmuş pirinç ununa ozon uygulaması yapmışlardır. Ağırlıkça % 2-10-20 ozon konsantrasyonları 5 dakika süresince uygulanmıştır. B_1 ve G_1 aflatoksinleri % 2 ozon konsantrasyonunda kolayca degradasyona uğrarken, B_2 ve G_2 aflatoksinlerinde degradasyon için % 20 ozon konsantrasyonuna ihtiyaç duyulduğu belirtilmektedir. B_1 ve G_1 'in yapısında bulunan C_8-C_9 arasındaki çift bağ ozona karşı duyarlılığı artırırken, B_2 ve G_2 'de bu çift bağın bulunmamasından dolayı degradasyon için daha yüksek ozon konsantrasyonuna ihtiyaç duyulduğu belirtilmektedir. Maeba, Takamoto, Kamimura ve Miura (1988) 1.1 mg/L konsantrasyonda 5 dakika oda sıcaklığında ozon uygulamasıyla B_1 ve G_1 aflatoksinlerini detoksifiye ederken, B_2 ve G_2 aflatoksinleri için 34.3 mg/L ozon konsantrasyonunun 50-60 dakika uygulanarak detoksifikasyonun gerçekleştiğini bildirmektedirler. Prudente ve King (2002), kontamine edilmiş misirlarda % 10-12 ağırlıkça ozon uygulayarak aflatoksin seviyesini % 92 azaltmışlardır. Kontamine olmamış misirlarda ozon uygulamasıyla yağ asitlerinde minimum etki tespit edilirken, kontamine edilmişlerde ozon uygulaması sonrası yağ asitlerinde büyük değişiklikler tespit etmişlerdir.

Etler

Siğir etine 50 g/L konsantrasyonlu hidrojen peroksit püskürtülmesi ve 5 g/L konsantrasyonlu ozon gazı uygulamasının, trisodyum fosfat (120 g/L), asetik asit (20 g/L) ve ticari sanitasyon ajanı (3 g/L) uygulamasından daha etkili olarak mikrobiyal yükü azalttığı bildirilmektedir (GORMAN vd 1995). REAGAN vd (1996), karkas etlere 0.3-2.3 mg/L konsantrasyonlu ozon uygulamasıyla aerobik bakterilerde 1.3 log cfu/cm² lik bir azalma olduğunu belirtmektedirler. CASTILLO, McKENZIE, LUCIA ve ACUFF (2003), karkas et yüzeyine inokule edilmiş *E.coli* O157:H7 ve *S. typhimurium* bakterilerinin 95 mg/L konsantrasyonlu ozonlu suyla 28 °C'de yıkamanın normal suyla yıkama göre mikrobiyal yükü önemsiz derecede etkilediğini belirtmektedirler. Ozonun heme pigmentlerinin yapısındaki porfirini parçalaması ve bu yolla balık etinde daha beyaz ve parlak bir renk olmasını sağlaması ozonun balık etlerinde de kullanımını çekici hale getirmektedir (CEMEROĞLU vd 2001).

İçme Suları

Ozonun su arıtma tesislerinde ilk kullanımını Fransa'nın Nice kentinde 1906 yılında uygulanmıştır. İşlenmiş şişe sularında ozon kullanımına FDA 1982 yılında onay vermiştir. Ozon bir çok organik ve inorganik safsızlıkların okside olmasını sağlar. Sudaki mikroorganizmaları inaktif hale getirirken, demir, manganez, sülfitler ve nitritler gibi inorganik maddeleri çözünmez hale getirerek uygun bir filtrasyonla bu maddelerin uzaklaştırılmasını sağlamaktadır (ANON. 2003 a). Ayrıca istenmeyen rengin, tadın ve kokunun giderilmesinde oldukça etkilidir. Şehir içme sularının dezinfeksiyonunda bir çok aşamada klor kullanmamak mümkün değildir. Zira şebekede oluşabilecek kontaminasyonlara karşı ozon etkisizdir. Çünkü ozon, uygulama sonrası su içerisinde 20 ile 40 dakika süresince kalabilmekte ve bu süre sonunda dezinfeksiyon etkisini kaybetmektedir. Suyun klorlanması sırasında ise iz miktardaki çözünmüştür organik maddeler (humik, tannik ve fulvik asit) klorla reaksiyona girerek kanserojen özelliğe sahip THM oluşumuna sebep olmaktadır. Suyun ozonlanmasıdaysa böyle bir durum söz konusu değildir (ANON. 2003 b). Amerika'da Çevre Koruma Örgütü (EPA) tarafından içme sularında *Cryptosporidium parvum* varlığı kontrol mekanizması olarak ilan edilmiştir. *C. Parvum* protozoa paraziti olan, su kaynaklı hastalık etkeni bir mikroorganizmadır. Serbest klorla inaktivasyonu zor iken ozon uygulamasıyla kolaylıkla inaktif edildiği belirtilmektedir (CLARK SIVAGENESAN, RICE ve CHEN 2002). DUNLOP, BYRNE MANGA ve EGGINS (2002) ise suların dezinfeksiyonunda klor ve ozon uygulamasının *Cryptosporidium* gibi bazı patojen mikroorganizmaların dezinfeksiyonunu yeterince sağlayamadığını, TiO₂ gibi alternatif yöntemlerin uygulanması gerektiğini belirtmektedirler.

Diğer Ürünler

Peynir olgunlaştırma odasında 0.1-10 µg/L ozon gazı uygulamasıyla küf sporları sırasıyla % 80, % 90 ve % 99 oranlarında, duyusal özelikte kayba neden olmadan inaktif hale gelmiştir (KIM vd 1999 a). GREENE, FEW ve SERAFONI (1993), süt endüstrisinde biyofilm oluşturan bakterilerin 0.5 ppm konsantrasyona sahip ozonun 10 dakika uygulanmasıyla % 99'unun inaktif edildiğini bildirmektedirler. Ozon peyniraltı suyu ve elma suyunda ki bakterilerin inaktivasyonunda, konservecilikte teneke kutuların dolum hatları ve ekipmanların dezenfeksiyonunda genel olarak kullanılmaktadır (KIM vd 1999 a).

Ozon Uygulamalarında Personel Güvenliği

Ozon toksik bir maddedir. Ozonun düşük konsantrasyonları bile (~0.1 mg/L) burun, boğaz ve gözlerde tahiş neden olmaktadır. İnsan akciğer ozon gazının birinci hedefidir. İlk olarak solunum sisteminde kanama ve iltihaba ilaveten akciğerde ödem oluşumuna sebep olmaktadır. Ozona maruz kalma süresi arttıkça ozon, alveollerden geçerek kan hücrelerinde ve serum proteinlerinde hasara neden olabilmektedir (KHADRE vd 2001). Ozon gazı için geçerli eşik değerleri şu şekilde verilmektedir (ANON. 2003 b);

- 0.003-0.015 ppm kokuyu hissetme seviyesi.
- 0.005-0.010 ppm orman havası.
- 0.020 ppm havadaki bakterileri % 90 oranında yok etme seviyesi.
- 0.050 ppm sürekli soluma FDA emniyet seviyesi.
- 0.10 ppm sınırlı süre soluma (8 saat/gün) FDA emniyet seviyesi.
- 0.12 ppm şehir havası için EPA eşik seviyesi.
- 1.00 ppm insan tolerans seviyesi (Öksürük, boğaz kuruluğu, göz yanması vb.).

Çalışma alanlarında 0.1 ppm 8 saat/gün olması Amerikan Hijyen Kongresi'nde uygun görülmüş, kısa süre içinse 0.3 ppm 15 dakika kabul görmektedir (XU 1999, KHADRE vd 2001).

Gıda işlemenede ozonun pratik uygulamasında en önemli unsur güvenli kullanımıdır. Gıda işleyen fabrikalarda çalışan işçilerin güvenliği açısından gaz filtreli maskelerin kullanılması, kaza ve aksaklıklara karşı plan yapılması ve personelin ozonun doğası ile tehlikeleri hakkında eğitimi gerekmektedir. Maskelere ilaveten sistemde ozon belirleyici ve ozon yıkıcı ekipmanlara ilaveten ortamda iyi bir havalandırmaya gereksinim vardır. Ozonlama odalarında, ozon gazı dağıtım borularının bulunduğu yerlerde ve ozon yıkımının gerçekleştiği yerlerde 0.01 ile 100 ppm aralığında ölçüm yapabilen büyük ölçüm hücreli ultraviyole dedektörler bulunmalıdır. Dedektör çevre havanın ozon içeriği 0.1 ppm'li geçtiğinde ışıklı ve sesli uyarı yapmalıdır (KHADRE vd 2001).

SONUÇ

Ozon güçlü bir sanitasyon ajanı olmasından dolayı gıda endüstrisindeki uygulamaları gün geçtikçe artmaktadır. Mikroorganizmalar üzerine geniş spektrumu bir etkiye sahip olmasının yanı sıra klor ve diğer dezenfektanlara kıyasla düşük konsantrasyonlarda bile daha kısa sürede etkili olmaktadır. Klorlu bileşiklerde olduğu gibi THM ve dioksinlerin oluşumuna neden olmayan bir sanitasyon ajanıdır. Uygulama şekli ürünün duyusal özelliklerine göre değişmekte birlikte suya enjekte edilmesi ve gaz atmosferinde ürünün bekletilmesi şeklinde olmaktadır. Bazı araştırmalarda aroma kayıplarının olduğu, bazlarında da kontrol örneğinde Olmayan yeni bileşenlerin olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla bu tür oluşumların daha kapsamlı araştırmalarla açıklığa kavuşturulması gerekmektedir.

Ozona karşı dirençli mikroorganizmaların belirlenmesi, indikatör mikroorganizma seçimi, ozon kullanımında optimizasyona gidilmesi ve ozonlarındaki bilgilerin geliştirilmesi gibi konuların aydınlanmasına yönelik çalışmaların yapılması gıda endüstrisinde ozon kullanımının daha başarılı ve etkili bir şekilde uygulanabilirliği için gereklidir.

