

Gıda Endüstrisinde Yeni Bir Kimyasal Ajan: Klordioksit

Mehmet Seçkin Aday 

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Çanakkale

Geliş Tarihi (Received): 03.08.2012, Kabul Tarihi (Accepted): 05.12.2013

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): mseckinaday@comu.edu.tr (M.S. Aday)

☎ 0 286 218 0018 / 2607 📠 0 286 218 05 41

ÖZET

Klordioksit meyve ve sebzelerde dezenfeksiyon ajanı olarak kullanılan en güçlü oksidantlardan birisidir. Gıda endüstrisindeki yüksek kullanım potansiyeli, geniş pH aralığındaki bakterisidal etkisinden ve seçiciliğinden kaynaklanmaktadır. Klordan farklı olarak, düşük konsantrasyon ve düşük reaksiyon sürelerinde bile etkili olup, organik madde varlığında trihalometan ve haloasetik asit gibi toksik ve karsinojenik yan ürünler oluşturmamaktadır. Bu derleme, klordioksitin kimyasal özelliklerini, antimikrobiyal etki mekanizmasını ve meyve ve sebzeler üzerindeki meydana getirdiği etkiyi incelemektedir.

Anahtar Kelimeler: Klordioksit, Meyve, Sebze

Chlorine Dioxide: New Chemical Sanitizer in Food Industry

ABSTRACT

Chlorine dioxide is one of the strongest oxidants used in fruit and vegetables as a disinfectant agent. It has great potential in food industry due to its high bactericidal activity over a wide pH range and selectivity. In contrast to chlorine, it is effective at lower concentrations with low reaction time and does not produce any toxic or carcinogenic by-products as trihalomethanes and haloacetic acids in the presence of organic materials. This review discusses the chemical properties of chlorine dioxide, mechanisms of its antimicrobial action and its effect on microorganisms in fruit and vegetables.

Key Words: Chlorine dioxide, Fruits, Vegetables

GİRİŞ

Meyve ve sebzeler besinsel değerleri ve kolay bulunmaları yüzünden popüler gıda grupları arasında yer almaktadır [1]. Fakat birçok meyve ve sebze hassas yapıya sahip olduğundan, hasat sonrası kayıplara uğramakta, bu problemde ürünlerin lokal olarak tüketilmesine ve büyük ekonomik kayıplara yol açmaktadır [2]. Bu kayıpların esas nedeni meyve ve sebzelerin üzerlerinde mevcut bulunan mikroorganizmalardır ve bu mikroorganizmalar depolama süresince gıdaların bozulmasına ve yenilmeleri durumunda ise bazen hastalıklara neden

olabilmektedir [3]. Tüketiciler ise hasat ve tüketim arasında geçen süre zarfında, gıdaların tazelik özelliklerinin korunmasını istemektedir [4]. Bu yüzden meyve ve sebzelerin üzerlerinde bulunan mikroorganizmaların inaktive edilmesi, hem tüketiciler açısından, hem de güvenli gıda konsepti bakımından önemlidir. Fakat bu mikroorganizmaların ortadan kaldırılmasında kullanılabilecek olan yöntemlerin gıdaya ve gıdaları tüketecek olan insanlara zarar vermemesi gerekmektedir [3].

Gıdaların raf ömürlerinin arttırılması günümüzde çok önemli bir konu olup, araştırma merkezleri, üniversiteler

ve gıda sanayicileri tarafından yakından takip edilmekte ve yeni teknolojiler uygulamaya konulmaktadır. Herhangi bir metodun gıdaların raf ömrünün artırılmasında etkili olabilmesi için, beş farklı etkiye sahip olması gerekmektedir [3];

- Gıda kaynaklı hastalık oluşturma riskini azaltmalı,
- Mikrobiyal bozulmayı önlemeli,
- Gıdanın tazelik özelliklerini korumalı,
- Gıdanın besinsel değerini muhafaza etmeli,
- Üründe toksik kalıntı ve yan ürün oluşturmamalıdır.

Bozulmaya neden olan mikroorganizmaların azaltılması, raf ömrünün artırılmasında önemlidir. Fakat bu işlem gerçekleştirilirken, gıdanın tazeliğinin de korunması gereklidir. Alternatif teknolojilerin başarısı sadece mikroorganizma yükünü azaltmaya değil, tazeliğin korunmasına da bağlıdır [5]. Besinsel kalitenin muhafazası yeni teknolojilerin kullanılabilirliği açısından önemlidir. Çünkü yeni yöntemlerin bazıları, yüksek oksidasyon kapasitesine sahip olmaları yüzünden gıdaya bu kriter bakımından zarar vermektedir. Bu nedenle gıdalarda besinsel olarak meydana gelen kayıplar belirlenmelidir, çünkü meyve ve sebze tüketicilerinin çoğu bu gıdaları sağlığa yararları nedeniyle almaktadır [3]. Son olarak ise bu yöntemlerin meyve ve sebzelerde oluşturduğu toksik ürünlere ve bunların sağlığa etkilerine dikkat edilmelidir.

Yukarıda bahsedilen özellikler dikkate alındığında, gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan klorun, (Cl₂) özellikle toksikolojik bakımdan büyük problemler oluşturması, alternatif kimyasal ajanlara yönelimi artırmıştır. Bu derleme, gıda endüstrisinde son yıllarda dezenfeksiyon ajanı olarak ilgi çeken klordioksitin (ClO₂) gıdalarda mikrobiyal, duysal ve besinsel kalite üzerine etkisini incelemektedir.

KLORDİOKSİTİN KİMYASI

Klordioksit (ClO₂) güçlü, geniş etkili ve seçici özellikteki oksidan olarak tanımlanmaktadır [6]. Kısmen küçük, uçucu ve yüksek enerjiye sahip bir moleküldür. Yoğun yeşil-sarı renge sahip olup, klor gazına benzer kokuya sahiptir. Klordioksit gazının kaynama noktası 11°C olup, ergime noktası ise -59°C'dir. Sıvı klordioksit 40°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda patlayıcı etkiye sahiptir. Gaz hali, oda sıcaklığında suda çözünebilir formda olup, 1 atm'de sıvı solüsyon halinde gaz faza göre 23 kat daha konsantredir. Sudaki çözünürlüğü sıcaklık ve basınca bağlıdır ve 20°C - 1 atm'de çözünebilirlik limiti suda 70g/L'dir. Aynı koşullardaki klorun çözünürlüğü ise 7 g/L'dir [7]. Suda yüksek çözünürlüğe sahiptir fakat klordan farklı olarak suyla reaksiyona girmemektedir. Sıvı solüsyonlarda ise çözünmüş gaz olarak yer almaktadır [8].

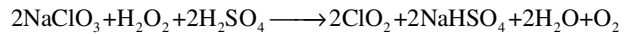
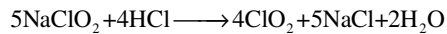
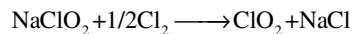
Etkinliği yüksek seçici oksidant olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte klordioksit reaksiyonlarda, oksidasyonda ve organik bileşenlerin klorinasyonunda seçicidir ve kloro göre reaksiyon hızı daha yavaş seyretmektedir [3]. Organik moleküllerde elektronca zengin kısımlara saldırmakta ve klorit iyonuna indirgenmektedir. Klordioksit ürünleri

oksitlemekte fakat klordan farklı olarak, trihalometan, haloaset, dioksin ve furan gibi karsinogenik bileşenler oluşturmamaktadır [7]. Bununla birlikte aldehit, keton, ketoaset ve diğer problem oluşturan bileşenleri organik madde varlığında üretmemekte ve diğer dezenfektanlara göre daha seçici davranmaktadır. Klordioksit renkli bileşenler için ağartma etkisi yaratmakta ve yüksek saflıktaki klordioksit kloro göre birçok materyal (paslanmaz çelik) üzerinde daha az korozif etki göstermektedir. UV ışık altında klordioksit klor, oksijen ve oksiklorin ürünlere parçalanmakta ve bu bileşenlerde korozif etki gösterebilmektedir [6, 8].

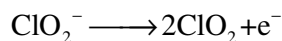
İçme sularında ve kağıt pulplarının ağartılmasında kloro alternatif olarak kullanılmaktadır. Dezenfektan olarak kullanımı 20. yüzyılın başlarına dayanmakta olup, ilk olarak Belçika'da su dezenfeksiyonu için kullanılmıştır. Kağıt üretim fabrikalarında beyazlatıcı ajan olarak kullanılmakta, içme ve kullanım suyu tesislerinde ise suyun dezenfeksiyonunda görev almaktadır. 2001 yılında klordioksit ve kloro kamu binalarında şarbon sporlarının dezenfeksiyonunda kullanılmıştır. Uygun düzeyde ClO₂ uygulamasıyla birlikte, içme sularının kalitesi arttırılmakta, kloro dirençli mikroorganizmalar yok edilmektedir. Meyve ve sebzelerin dekontaminasyonunda, klordioksit üzerine artan ilginin sebebi, etkinliğinin düşük pH ve ortamdaki organik madde varlığından etkilenmemesi ve kloramin oluşturmamasıdır. Kullanıldığı pH aralığı genellikle 6-10 arasında değişmektedir [3, 7]. Klordioksitin gaz formunun, sıvı formuna göre tercih edilmesinin sebebi penetrasyon yeteneğinin daha fazla olmasıdır. Ayrıca, gıdaların yüzeysel heterojenliği ve biofilmlerden kaynaklanan problemler sıvıların buradaki mikroorganizmaların inaktive edilmesini zorlaştırmaktadır [9, 10]. Sıvı ClO₂ soğutma sularının dezenfeksiyonunda, kanatlı hayvan işlemede ve yan ürün işleme fabrikalarında kötü kokuların kontrolü amacıyla kullanılmaktadır. Gaz halinde ise medikal aygıtların sterilizasyonunda yararlanılmaktadır [6, 7]. Klordioksit gazı depolanamaz çünkü patlayıcı özelliğe sahiptir, bu yüzden taşınması imkansızdır ve kullanılacağı yerde oluşturulması gerekmektedir [3, 6].

KLORDİOKSİTİN ÜRETİMİ

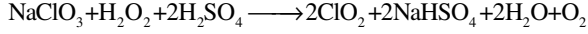
Klordioksit 3 farklı yöntemle üretilmektedir. İlk yöntemde klordioksit; sodyum klorit solüsyonunun asit veya klor ile reaksiyona girmesi sonucunda meydana gelmektedir. Bu yöntemde klordioksit çözeltisi, klorit ve klorat iyonu gibi safsızlıklar içerebilmektedir. Oluşturulma yöntemi [6, 11];



İkinci yöntemde klordioksit elektroliz yöntemiyle oluşturulmaktadır, diğer yöntemlere göre daha pahalıdır [6, 11];



Üçüncü yöntemde ise klordioksit sodyum kloratın hidrojen peroksit ve konsantre sülfirik asitle indirgenmesi sonucu oluşmaktadır [6, 11]. Karsinojen bileşenlerin oluşma olasılığı yüzünden tercih edilmemektedir.



Ticari olarak kullanılan sistemlerde klordioksit ve onun temel başlatıcıları olan sodyum klorit (NaClO_2) ve sodyum klorat (NaClO_3)'a dikkat edilmelidir. Son geliştirilen sistemlerde ise termal olarak stabil sodyum klorit geliştirilerek, klordioksitin kullanılmasında güvenliğin geliştirilmesi sağlanmıştır. Klordioksit genellikle sodyum kloritten oluşturulmakta olup (kağıtların ağartılmasında ise sodyum klorattan), sodyum kloritin kalitesi ve klordioksitin yapılış yöntemi, klordioksitin kalitesini etkilemektedir [6].

KLORDİOKSİTİN SAFLIK DERESESİNİN BELİRLENMESİ

Klordioksitin saflığı, klordioksitin, toplam oksidatif klor bileşenlerine oranıdır. Toplam oksidatif klor bileşenleri içine klordioksit [ClO_2], klorit iyonu [ClO_2^-], klorat iyonu [ClO_3^-], serbest uygun klor [FAC], moleküler klor [Cl_2], hipokloroz asit [HOCl] ve hipoklorit iyon [OCI^-] girmektedir [6]. Kimyasal olarak ifade edilmek gerekirse;

$$\text{Saflık} = \frac{[\text{ClO}_2]}{[\text{ClO}_2] + [\text{ClO}_2^-] + [\text{ClO}_3^-] + [\text{FAC}]}$$

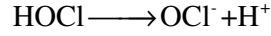
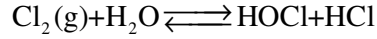
Klordioksit gazının saflığının hesaplanmasında klorit iyonu, klorat iyonu, hipokloroz asit ve hipoklorit iyonu kullanılmamakta, çünkü bu bileşenler gaz fazda yer almamaktadır [6]. Bu yüzden klordioksit gazının saflığı;

$$\text{Saflık} = \frac{[\text{ClO}_2]}{[\text{ClO}_2] + [\text{Cl}_2]}$$

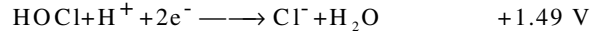
Klordioksit üretilirken saflığının artırılmasında iki yaklaşım kullanılmaktadır. Birinci yöntemde; klordioksit çözelti içinde kimyasal veya elektrokimyasal olarak üretilmekte olup, oluşacak klor miktarı minimumda tutulmaktadır. Sonra gaz geçirgen membranlar aracılığıyla klordioksit saf olarak ayrılmaktadır. İkinci yöntemde ise ürün doğrudan gaz fazında üretilmektedir. Doğrudan üretim yönteminde klordioksit başka işlem aşamalarına gerek kalmadan yüksek saflıkta üretilmektedir [6].

KLOR VE KLORDİOKSİTİN KARŞILAŞTIRILMASI

Klora alternatif olarak ortaya çıkan klordioksitin etkinliğinin ve avantajlarının anlaşılması için klor ve klordioksitin kimyası irdelenmelidir. Bu bakımdan yaklaşılabilecek olursa, klor gazı çok çabuk hidrolize olmakta ve suda tamamen çözünerek hipokloroz asit (HOCl) ve hipokloriti (OCI^-) meydana getirmektedir [12].



Cl_2 , HOCl ve OCI^- sıvı klor solüsyonunda yer almakta ve bu bileşenlerin konsantrasyonu pH'a bağlı olarak değişmektedir. 25 °C' de ve pH 6'da HOCl baskın bileşen olup, solüsyondaki klorun %90'ını oluşturmaktadır. pH 8'de ise OCI^- baskın bileşendir. HOCl yüksek redoks potansiyeli nedeniyle ortamdaki organik bileşenleri okside edebilecek en etkin bileşendir. HOCl'nin etkinliği, oksijen veya klor atomundaki elektrofilik yapıya bağlıdır. Organik bileşenlerle reaksiyona girdiğinde, klor atomu elektrofilik olabilmekte ve substratla elektron çifti oluşturmaktadır. Bu davranışı yüzünden HOCl amonyak, aminler, fenoller ve diğer aromatik maddelerle kolay reaksiyona girmektedir [12].



Buna ek olarak HOCl sıvı klordaki en etkin bakteriyal ajan olup, OCI^- 'den yaklaşık olarak 80 kat daha etkindir. Klordioksitin oksidasyon kapasitesi ise klor atomunun oksidasyon sayısına bağlıdır (+4). Bu yüzden klordioksit-klorit iyonuna indirgendiğinde 5 elektron almakta, bu da yaklaşık %263 kullanılabilir klor karşılık gelmektedir. Bu rakam da, HOCl içinde bulunan klora göre 2.5 kat fazla oksidasyon kapasitesi anlamına gelmektedir [3, 12].



Klordioksit ortamdaki alifatik amin, aromatik amin ve fenolik bileşenlerle kolay reaksiyona girmektedir. Aldehit ve ketonları oksitleyerek karboksilik asitleri meydana getirmektedir. Doymuş alifatik hidrokarbonlarla ve alifatik yan zincirlerle reaksiyona girmemektedir. Organik maddelerle reaksiyona girdiğinde ise trihalometanları oluşturmamaktadır [12].

ANTİMİKROBİYAL ETKİ MEKANİZMASI

Mikrobiyal hücrelerde hücre membranı, klordioksitin birincil hedefidir. *E. coli* üzerine etkisinin ise protein sentezini etkilemesinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bakteri hücrelerinde geçirgenlik kontrolüne zarar vererek ölümcül etkiyi meydana getirmektedir. Bununla birlikte dış membrana oksidatif zarar vererek, trans-membran iyonik yapıyı da bozmaktadır. *B. cereus* hücrelerinin ise uzamasına neden olmakta ve hücrelerin bölünmesini inhibe ederek, metabolik faaliyete zarar vermektedir. Virüslerin ise RNA'sı üzerinde etki göstermekte olup, genetik materyale zarar vermektedir [3, 13, 14]. Klordioksitin antimikrobiyal etkinliği ortamdaki protein ve yağlara da bağımlıdır. Ortamdaki lipid miktarının fazlalaşması antimikrobiyal aktiviteyi azaltmakta çünkü antioksidanlar, doymamış yağlar ve

yağlarda bulunan tokoferoller klordioksiti nötralize ederek etkisini azaltmaktadır. Ortamdaki protein de klordioksinin antimikrobiyal etkisini azaltmaktadır. Çünkü klordioksit tirozin ve triptofan gibi aromatik amino asitler ve sülfür içeren sistein ve tripeptid glutatyonla reaksiyona girerek ortamda dezenfektan olarak bulunan klordioksit miktarını düşürmektedir. Ortamdaki tuz ve NaCl miktarı ise antimikrobiyal etkide herhangi bir değişim meydana getirmemektedir. Bu yüzden klordioksinin protein ve lipidce zengin et ve balık ürünleri yerine, karbonhidratça zengin fırıncılık ürünleri, meyve ve sebzelerde kullanılması daha fazla önerilmektedir [15].

KLORDİOKSİT GAZININ ANTİMİKROBİYAL GÜCÜNÜ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Klordioksinin antimikrobiyal etkinliğini belirleyen faktörler önem sırasına göre, konsantrasyon, zaman, nem ve sıcaklıktır. Bununla birlikte gaz konsantrasyonu ve nispi neminde klordioksinin etkinliğinde sinerjistik etkisi gözlenmiştir [16]. Çünkü artan nem ile birlikte bakteri hücreleri şişmektedir. Sporların şişmesi, klordioksit gazının girmesi için gereken kanalların çapını arttırmakta ve yüksek nemde klordioksit gazının etkisinin daha fazla artmasına neden olmaktadır [3].

Klordioksinin antimikrobiyal gücünü etkileyen diğer bir faktör ise, üretilen klordioksit miktarının, uygulanan yüzeye oranıdır. Bununla birlikte uygulamanın yapıldığı alanın büyüklüğü ve gaz konsantrasyonu da önemli bir faktördür. Klordioksinin parçalanma oranı ise ortamdaki organik madde miktarına bağlı olarak değişmektedir. Belirli bir klordioksit konsantrasyonunda, küçük bir uygulama alanında bulunan yüksek miktardaki ürün, büyük uygulama alanında bulunan düşük miktardaki ürüne göre klordioksiti daha hızlı parçalamaktadır. Klordioksinin parçalanmasının hızlı olması, uygulama süresince gerekli olan gaz miktarını azaltmaktadır [17]. Yüzey bütünlüğü ve mikroorganizmanın bulunduğu yer önemli faktörlerden diğer ikisidir [18].

KLORDİOKSİTİN GIDA BİLEŞENLERİYLE ETKİLEŞİMİ

Klordioksit glukozla reaksiyona girmekte, girerken de hidroksil gruplarını okside etmekte ve karbonil türevlerini meydana getirmektedir. Daha sonra ise karboksilik asit türevleri oluşmaktadır. β -D-Glukoz ise α -D-Glukoza göre daha kolay reaksiyona girmektedir. Klordioksit oligosakkaritlerle reaksiyona girdiğinde ise ilk önce, glikozidik bağları okside etmekte, daha sonra ise C-2 ve C-3'de bulunan karbonları etkileyerek karboksilik asit oluşturmaktadır. Selüloz moleküllerini ise okside ederek glukonik asiti oluşturmaktadır. Hemiselüloz ise, selüloza göre klordioksit tarafından daha kolay reaksiyona girmektedir. Klordioksit lipidlerle de reaksiyona girmekte buna da örnek olarak triolein verilmektedir. Klordioksit trioleindeki çift bağların %25-50'sini etkilemektedir. Klordioksinin aminoasitlerle reaksiyonuna bakıldığında; aromatik amino asitlerin oksidasyona alifatik amino asitlere göre daha yatkın olduğu görülmektedir. Klordioksit birçok aminoasitle reaksiyona girmezken, tirozin, triptofan ve sistein ile ise kolay reaksiyona

girmektedir. Klordioksit tirozinle reaksiyona girdiğinde, oksidasyona uğrayarak dopakinon ve dopakrom meydana gelmektedir. Klordioksit triptofanı da oksitleyerek insatin, indoksil, indigo kırmızısı ve tanımlanmayan sarı-turuncu maddeler oluşmaktadır. Sisteinin oksidasyonu sonucunda ise sisteik asit meydana gelmektedir [12].

KLORDİOKSİTİN BAZI GIDALARDA MİKROBİYOLOJİK BAKIMDAN ETKİSİ

Hasat sonrası kimyasal uygulama olarak son yıllarda yaygınlaşmaya başlayan klordioksit uygulaması, taze meyve ve sebzelerde mikroorganizmaların inaktive edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalardan bazılarına bakıldığında, elmaların çanak yaprak ve sap oyuklarına inoküle edilen *L. monocytogenes*'in 4 ppm ClO_2 gazı altında 30 dakika muamelesiyle 4.3 log'luk bir azalma tespit edilmiştir [19]. Bununla birlikte *E. coli O157:H7* inoküle edilen elmalarda ise 7.2 ppm ClO_2 gazının 30 dakika uygulanmasında çanak yaprak oyuklarında 6.5 log, sap oyuklarında ise 4.2 log'luk bir azalma gözlenmiştir. Yüzeide ise 12 ppm 10dk, 7.2 ppm 20 dakika veya 4.8 ppm 30 dakika ClO_2 uygulaması 8 log kob'luk bir azalma meydana getirmiştir [20]. Hasar görmemiş yeşil biberlerde 0.60 ppm 30 dakika ClO_2 uygulaması *E. Coli O157:H7* bakımından 7.27 log'luk bir azalma yaratırken, hasar görmüş biberlerde ise 1.2 ppm ClO_2 gazı uygulaması 6.45 log'luk bir azalma oluşturmuştur [21]. Yeşil biberlerde *Listeria monocytogenes* üzerine yapılan diğer bir çalışmada 0.6-3 ppm ClO_2 gazı uygulaması hasar görmemiş yüzeylerde 6 log kob/5 g'luk azalma sağlarken, hasar görmüş yüzeylerde ise 3.5 log kob/5 g'luk azalma sağlamıştır. Sıvı olarak uygulanan ClO_2 'nin 3 ppm konsantrasyonu ise hasar görmemiş biberlerde 3.7 log, hasar görmüş biberlerde ise 0.4 log azalma meydana getirmiştir [9]. Çilekler üzerine inoküle edilen *E. coli O157:H7* ve *Listeria monocytogenes*'in kesikli olarak uygulanan 4 mg/L ClO_2 gazında 30 dakika ve sürekli olarak uygulanan 3 mg/L ClO_2 gazında 20 dakika muamele edilmesi sonucunda 5 log'luk azalma sağlanmıştır [22]. *Salmonella* spp. çilekler üzerine inoküle edilip, 8 mg/L ClO_2 gazının 120 dakika uygulandığı diğer bir çalışmada ise 4.4 log'luk bir azalma gözlenmiştir [23]. Sıvı klordioksit (20-200 ppm klorit iyon) marullar üzerindeki *E. coli* miktarında 1.25 log'luk azalışa neden olmuştur [24]. Kuşkonmaza 100 ppm 20 dakika uygulanan sıvı klordioksit kontrol grubuna göre iyi sonuçlar vermiş ve 1.2-3.3 log kob'luk bir azalma sağlamıştır. Küf ve maya bakımından ise klordioksit uygulanan örnekler 14 gün raf ömrünü muhafaza etmiştir [1].

KLORDİOKSİTİN BAZI GIDALARA RENK VE AROMA BAKIMDAN ETKİSİ

Meyve ve sebzelerde raf ömrünü arttırmak için kullanılan kimyasal ajanlar, bunu gerçekleştirirken renk ve aroma kayıplarına yol açabilmekte, bu da tüketiciler tarafından önemli bir kusur olarak görülmektedir. Bu amaçla klordioksinin bu bileşenlere etkisinin incelendiği çalışmalar göze çarpmaktadır. Kıymalarda inoküle edilen *E. coli* ve *Salmonella typhimurium* üzerine 200

pmm sıvı ClO₂'nin etkisinin incelendiği çalışmada, klordioksitin L* parametresini arttırırken a* parametresini düşürdüğünü, oksimiyogloblin miktarını ise azalttığı görülmüştür. Klordioksit uygulamasının ete has kokuyu diğer uygulamalara göre değiştirmedeği ve istenmeyen koku bakımından ise uygulamalar arasında fark bulunmadığı bildirilmiştir [25]. Kuşkonmazda 10, 40 ve 100 ppm sıvı ClO₂ uygulamalarının ise L* değerinde 30 üzerinde sonuçlar verdiğini ve kontrol grubuna göre L* değerini koruduğu tespit edilmiştir. Klordioksit uygulanan kuşkonmazların a* değeri istenilen seviyede kalırken, en iyi koruma yaratan uygulamanın ise 100 ppm 20dk olduğu tespit edilmiştir. İstenilmeyen koku bakımından tüm ClO₂ uygulamaları kuşkonmazı korurken, aroma bakımından ise ClO₂ uygulamaları düşük değerler almıştır. Görsel bakımdan ise en iyi uygulamanın 100 ppm 20 dakika olduğu belirlenmiştir [1]. Farklı konsantrasyonlarda (0,5, 1, 1,5, 3 ve 5 mg/L) klordioksit gazının çilekler üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, klordioksit gazının L*, a* ve b* parametrelerini etkilemediği belirlenmiştir. Görsel olarak ise 5 ppm 10 dakika uygulaması en iyi sonuç vermiştir [26]. Erikte 40 ppm/10 dakika sıvı klordioksit ile 100 W/10 dk ultrasesin birlikte uygulandığı çalışmada, kombine uygulamasının kötü koku oluşumunu azaltırken, aromayı ise olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. Görsel bakımdan ise uygulama grupları, kontrol grubuna göre daha iyi sonuç vermiştir [27]. Diğer bir çalışmada ise 2-10 ppm ClO₂ uygulamalarına 10-180 s arasında tabi tutulan domateslerin L*, a* ve b* parametreleri bakımından farklılık gözlenmemiştir [28].

KLORDİOKSİTİN BAZI GIDALARA RAF ÖMRÜ BAKIMINDAN ETKİSİ

Meyve ve sebzeler hasattan- markete gelinceye kadar ki süreç içerisinde patojenik veya bozulma etmeni olan birçok mikroorganizmayla kontamine olabilmekte, bu mikroorganizmalarda sulama suları, gübreler, gıda ekipmanları veya hasat eden işçiler tarafından gıdalara geçerek raf ömrünü azaltmaktadır. Kontaminasyon sonucunda oluşabilecek problemleri ortadan kaldırmak ve mikrobiyal güvenliği oluşturmak için yeni sanitasyon tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tekniklerden birisi olan klordioksit, kuşkonmaza 100ppm/20 dakika konsantrasyonda uygulanarak, raf ömrünü kontrole göre 10 gün uzatmış ve 14 güne çıkarmıştır [1]. Klordioksitin etilen-nem tutucularla birlikte 5 ve 10 ppm olarak uygulandığı çalışmada, 5 ppm uygulamasının raf ömrünü çileklerde uzattığı tespit edilmiştir [29]. Çileklerde 3, 6 ve 9 ppm ClO₂ uygulamasının etkisinin incelendiği diğer bir çalışmada ise klordioksit uygulamalarının kontrol grubuna göre raf ömrünün daha uzun olduğu tespit edilmiştir [30]. Havuçlarda 1.33 ppm/30 s uygulanan ClO₂ gazı uygulaması sonucunda psikrotrof bakteri bakımından raf ömrü kontrol grubuna göre 4 gün uzayarak 8 güne çıkmış, maya bakımından ise raf ömrünü sadece 1 gün uzatabilmiştir [31]. Farklı konsantrasyonlarda (0,5, 1, 1,5, 3 ve 5 mg/L) klordioksit gazının çilekler üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, klordioksit gazı raf ömrünü kontrole göre 8 gün uzatarak, 16 güne çıkarmıştır [26]. Erikte 40 ppm/10 dakika sıvı klordioksit ile 100 W/10 dakika ultrason birlikte uygulandığı çalışmada, raf ömrü kontrol grubuna göre

25 gün uzatılarak, 60 güne çıkmıştır [27]. Farklı konsantrasyonlarda (0,5, 1, 1,5, 3 ve 5 mg/L) ve farklı sürelerde (0, 2, 4, 6, 8 ve 10 dakika) klordioksit gazının kavun üzerine etkisinin incelendiği çalışmada, klordioksit uygulaması raf ömrünü kontrol grubuna göre 6 gün uzatarak 9 güne çıkardığı tespit edilmiştir [32]. Yeşil biberlere uygulanan 0, 5, 10, 20 ve 50 ppm ClO₂ gazı uygulamalarının bozulma oranı, kontrol grubuna göre % 50 az bulunmuştur. 50 ppm ClO₂ gazı uygulaması sonucunda 30 güne kadar herhangi bir bozulma gözlenmemiştir [33].

KLORDİOKSİTİN BAZI GIDALARDA DİĞER BİLEŞENLER BAKIMINDAN ETKİSİ

Gıdalarda enzimatik esmerleşmeler taze kesilmiş meyve ve sebzelerin stabilitesini negatif etkilemekte ve bu yüzden alternatif yöntemlerle bu problem ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Bu alternatif yöntemlerden biri olan ClO₂ gazının 10, 40 ve 100 ppm olarak 5, 10 ve 20 dakika taze kesilmiş kuşkonmaza uygulandığı çalışmada, polifenol oksidaz ve peroksidaz enzimlerinin aktivitesinin azaldığı ve enzimatik esmerleşmeyi azalttığı tespit edilmiş olup, 100 ppm/20 dakika uygulamasının en iyi sonuçları verdiği rapor edilmiştir [1]. Elmalarda sıvı klordioksitin (10, 20, 30, 40, 50, 60 ppm) polifenol oksidazlar üzerine etkisinin incelendiği diğer bir çalışmada ise, klordioksitin polifenol aktivitesini azalttığı tespit edilmiş olup, ortam sıcaklığının da önemli bir etken olduğu belirlenmiştir [34]. Erikte 40 ppm/10dakika sıvı klordioksit ile 100 W/10 dakika ultrason birlikte ve ayrı ayrı uygulandığı çalışmada, toplam flavonoid, askorbik asit ve indirgen şeker miktarının kontrol grubuna göre klordioksit uygulanan örneklerde daha fazla bulunduğu ortaya konmuştur [27]. Kayıslarda 0, 10, 100, 150, 1000 nLL⁻¹ konsantrasyonda 10 saat uygulanan klordioksitin, vitamin C içeriğinin kontrol grubuna göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir [35]. Beyaz lahanada 1.55 ppm olarak uygulanan klordioksit gazının, kontrol grubuna göre vitamin C, β-karoten, toplam fenol ve antioksidant kapasitesinin düşük olduğu belirlenmiştir [36]. Yeşil biberlere 0, 5, 10, 20 ve 50 ppm uygulanan klordioksit gazının, malondialdenid içeriğinin sadece 50 ppm uygulamasında fazla olduğu tespit edilmiş olup, bu uygulamanın bibere zarar verdiği belirlenmiştir. Klorofil içeriğinin ise en iyi 5 ppm uygulamasında korunduğu rapor edilmiştir [33].

YASAL ÇERÇEVE

Klordioksit, ABD'de antimikrobiyal ajan olarak meyve ve sebzelerin yıkanmasında 21 CFR 173.300 kodu altında onaylanmıştır. Avrupa Birliği ülkelerinde ise biositlerin kullanımı 98/8/EC yönetmeliğine bağlıdır. EPA tarafından içme sularında maksimum seviye olarak 0.8 ppm belirlenmiştir. Gıda işleme makinalarında maksimum 200 ppm olarak kullanılmasına, gıdalarda ise uygulama sonrasında maksimum 3 ppm klordioksit kalıntısına izin verilmiştir [37].

SONUÇ

Gıda endüstrisinin ve tüketicilerin gıda güvenliği üzerine olan bilgisinin artması ile birlikte, günümüzde yaygın olarak kullanılan klorun zararlı etkilerinin ortaya çıkması, kişi ve kurumları alternatif çözümler aramaya itmektedir. Bu çözümlerden birisi olan klordioksit, sahip olduğu birçok avantaj ile klor ve diğer dezenfektanlara alternatif olabileceğini göstermiştir. Fakat klordioksitin sadece mikroorganizmalar üzerindeki etkisinin araştırılması yeterli olmayıp, gıda bileşenleri üzerinde yarattığı etkilerinin de araştırılması gerekmektedir. Böylece, bu kimyasal ajanın güvenli, etkin ve ekonomik kullanımının yaygınlaşması artacak ve yönetmelikler çıkacak olan sonuçlara göre düzenlenecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Chen, Z., Zhu, C., Zhang, Y., Niu, D., Du, J., 2010. Effects of aqueous chlorine dioxide treatment on enzymatic browning and shelf-life of fresh-cut asparagus lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Postharvest Biol Technol* 58: 232-8.
- [2] Chen, Z., Zhu, C., Han, Z., 2011. Effects of aqueous chlorine dioxide treatment on nutritional components and shelf-life of mulberry fruit (*Morus alba* L.). *J Biosci Bioeng* 111: 675-81.
- [3] Gómez-López, V.M., Rajkovic, A., Ragaert, P., Smigic, N., Devlieghere, F., 2009. Chlorine dioxide for minimally processed produce preservation: a review. *Trends in Food Science & Technology* 20: 17-26.
- [4] Gómez-López, V. M., Ragaert, P., Jeyachandran, V., Debevere, J., Devlieghere, F., 2008. Shelf-life of minimally processed lettuce and cabbage treated with gaseous chlorine dioxide and cysteine. *Int J Food Microbiol* 121: 74-83.
- [5] Devlieghere, F., Vermeiren, L., Debevere, J., 2004. New preservation technologies: Possibilities and limitations. *Int Dairy J* 14: 273-85.
- [6] Gordon, G., Rosenblatt, A. A., 2005. Chlorine dioxide: The current state of the art. *Ozone: Science & Engineering* 27: 203-7.
- [7] Hoehn, R. C., Darby, H., Neemann, J. Chlorine Dioxide White's handbook of chlorination and alternative disinfectants. New Jersey: John Wiley & Sons; 2010. p. 700-57.
- [8] Fan, X., Niemira, B. A., Doona, C. J., Feeherry, F. E., Gravani, R. B., 2009. Microbial Safety of Fresh Produce. Hong Kong: IFT Press;
- [9] Han, Y., Linton, R. H., Nielsen, S. S., Nelson, P. E., 2001. Reduction of *Listeria monocytogenes* on green peppers (*Capsicum annuum* L.) by Gaseous and aqueous chlorine dioxide and water washing and its growth at 7°C. *J Food Prot* 64: 1730-8.
- [10] Gomez-Lopez, V. M., Ragaert, P., Debevere, J., Devlieghere, F., 2008. Decontamination methods to prolong the shelf-life of minimally processed vegetables, state-of-the-art. *Crit Rev Food Sci Nutr* 48: 487-95.
- [11] Gordon, G., Kieffer, R. G., Rosenblatt, D. H. The Chemistry of Chlorine Dioxide. In: Lippard SJ, editor. *Prog Inorg Chem*. Canada: John Wiley & Sons; 1972. p. 201-87.
- [12] Fukayama, M. Y., Tan, H., Wheeler, W. B., Wei, C., 1986. Reactions of Aqueous Chlorine and Chlorine Dioxide with Model Food Compounds. *Environ Health Perspect* 69: 267-74.
- [13] Young, S. B., Setlow, P., 2003. Mechanisms of killing of *Bacillus subtilis* spores by hypochlorite and chlorine dioxide. *J Appl Microbiol* 95: 54-67.
- [14] Peta, M. E., Lindsay, D., Brozel, V. S., von Holy, A., 2003. Susceptibility of food spoilage *Bacillus* species to chlorine dioxide and other sanitizers. *S Afr J Sci* 99: 375-80.
- [15] Vandekinderen, I., Devlieghere, F., Van Camp, J., Kerkaert, B., Cucu, T., Ragaert, P., et al., 2009. Effects of food composition on the inactivation of foodborne microorganisms by chlorine dioxide. *Int J Food Microbiol* 131: 138-44.
- [16] Han, Y., Floros, J. D., Linton, R. H., Nielsen, S. S., Nelson, P. E., 2001. Response surface modeling for the inactivation of *Escherichia coli* O157 : H7 on green peppers (*Capsicum annuum* L.) by chlorine dioxide gas treatments. *J Food Prot* 64: 1128-33.
- [17] Yuk, H. G., Bartz, J. A., Schneider, K. R., 2006. The effectiveness of sanitizer treatments in inactivation of *Salmonella* spp. from bell pepper, cucumber, and strawberry. *J Food Sci* 71: M95-M99.
- [18] Han, Y., Linton, R. H., Nielsen, S. S., Nelson, P. E., 2000. Inactivation of *Escherichia coli* O157 : H7 on surface-uninjured and -injured green pepper (*Capsicum annuum* L.) by chlorine dioxide gases demonstrated by confocal laser scanning microscopy. *Food Microbiol* 17: 643-55.
- [19] Du, J., Han, Y., Linton, R. H., 2002. Inactivation by chlorine dioxide gas (ClO₂) of *Listeria monocytogenes* spotted onto different apple surfaces. *Food Microbiol* 19: 481-90.
- [20] Du, J., Han, Y., Linton, R. H., 2003. Efficacy of chlorine dioxide gas in reducing *Escherichia coli* O157:H7 on apple surfaces. *Food Microbiol* 20: 583-91.
- [21] Han, Y., Linton, R. H., Nielsen, S. S., Nelson, P. E., 2000. Inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 on surface-uninjured and -injured green pepper (*Capsicum annuum* L.) by chlorine dioxide gas as demonstrated by confocal laser scanning microscopy. *Food Microbiol* 17: 643-55.
- [22] Han, Y., Selby, T. L., Schultze, K. K., Nelson, P. E., Linton, R. H., 2004. Decontamination of strawberries using batch and continuous chlorine dioxide gas treatments. *J Food Prot* 67: 2450-5.
- [23] Sy, K. V., McWatters, K. H., Beuchat, L. R., 2005. Efficacy of Gaseous chlorine dioxide as a sanitizer for killing *salmonella*, yeasts, and molds on blueberries, strawberries, and raspberries. *J Food Prot* 68: 1165-75.
- [24] Keskinen, L. A., Burke, A., Annous, B. A., 2009. Efficacy of chlorine, acidic electrolyzed water and aqueous chlorine dioxide solutions to decontaminate *Escherichia coli* O157:H7 from lettuce leaves. *Int J Food Microbiol* 132: 134-40.
- [25] Stivarius, M. R., Pohlman, F. W., McElyea, K. S., Apple, J. K., 2002. Microbial, instrumental color and sensory color and odor characteristics of ground beef produced from beef trimmings treated with ozone or chlorine dioxide. *Meat Sci* 60: 299-305.

- [26] Mahmoud, B. S. M., Bhagat, A. R., Linton, R. H., 2007. Inactivation kinetics of inoculated *Escherichia coli* O157:H7, *Listeria monocytogenes* and *Salmonella enterica* on strawberries by chlorine dioxide gas. *Food Microbiol* 24: 736-44.
- [27] Chen, Z., Zhu, C., 2011. Combined effects of aqueous chlorine dioxide and ultrasonic treatments on postharvest storage quality of plum fruit (*Prunus salicina* L.). *Postharvest Biol Technol* 61: 117-23.
- [28] Trinetta, V., Morgan, M. T., Linton, R. H., 2010. Use of high-concentration-short-time chlorine dioxide gas treatments for the inactivation of *Salmonella enterica* spp. inoculated onto Roma tomatoes. *Food Microbiol* 27: 1009-15.
- [29] Aday, M. S., Caner, C., 2011. The Applications of 'active packaging and chlorine dioxide' for extended shelf life of fresh strawberries. *Packag Technol Sci* 24: 123-36.
- [30] Aday, M. S., Buyukcan, M. B., Caner, C., 2012. Maintaining the quality of strawberries by combined effect of aqueous chlorine dioxide with modified atmosphere packaging. *J Food Process Preserv*. In Press.
- [31] Gómez-López, V.M., Devlieghere, F., Ragaert, P., Debevere, J., 2007. Shelf-life extension of minimally processed carrots by gaseous chlorine dioxide. *Int J Food Microbiol* 116: 221-7.
- [32] Mahmoud, B.S.M., Vaidya, N.A., Corvalan, C.M., Linton, R.H., 2008. Inactivation kinetics of inoculated *Escherichia coli* O157:H7, *Listeria monocytogenes* and *Salmonella Poona* on whole cantaloupe by chlorine dioxide gas. *Food Microbiol* 25: 857-65.
- [33] Jin-hua, D. U., Mao-run, F. U., Miao-miao, L. I., Wei, X. I. A., 2007. Effects of chlorine dioxide gas on postharvest physiology and storage quality of green bell pepper (*Capsicum frutescens* L. var. *Longrum*). *Agricultural Sciences in China* 6: 214-9.
- [34] Fu, Y., Zhang, K., Wang, N., Du, J., 2007. Effects of aqueous chlorine dioxide treatment on polyphenol oxidases from Golden Delicious apple. *LWT - Food Science and Technology* 40: 1362-8.
- [35] Zhong, M., Wu, B., Wang, J.-D., Wu, J.-M., Wei, L.-H., 2006. Effect of chlorine dioxide on ripening of 'Xiaobai' apricots. *Eur Food Res Technol* 223: 791-5.
- [36] Vandekinderen, I., Van Camp, J., Devlieghere, F., Veramme, K., Bernaert, N., Denon, Q., et al., 2009. Effect of decontamination on the microbial load, the sensory quality and the nutrient retention of ready-to-eat white cabbage. *Eur Food Res Technol* 229: 443-55.
- [37] Gómez-López, V.M. Chlorine Dioxide. Decontamination of Fresh and Minimally Processed Produce: Wiley-Blackwell; 2012. p. 165-75.