

GIDALARDA HİDROJEN PEROKSİT UYGULAMALARI

APPLICATIONS OF HYDROGEN PEROXIDE IN FOODS

Mehmet ÖZKAN, Ayşegül KIRCA

Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Dışkapı, 06110 ANKARA

ÖZET: Hidrojen peroksitin antimikrobiyel niteliği 100 yıldan beri bilinmektedir. Bu nedenle tıbbi alet ve ekipmanların dezenfeksiyonu amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidrojen peroksitin gıdalarda uygulanması oldukça yenidir. GRAS statüdeki bu bileşik, özellikle aseptik dolum ambalajlarının ve ekipmanlarının dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır. Son zamanlarda meyve ve sebzelerin yüzey sterilizasyonunda klor yerine, çözelti veya buhar fazında hidrojen peroksit kullanılması önerilmektedir. Son araştırmalar hidrojen peroksitin gıda teknolojisinde geniş bir uygulama olanağı bulacağını açıklıkla göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen peroksit, yüzey sterilizasyonu, aseptik proses, meyve, sebze

ABSTRACT: The antimicrobial properties of hydrogen peroxide have been recognized for 100 years. It has been commonly used for the disinfection of medical equipment and supplies. The food applications of hydrogen peroxide are fairly new. As a GRAS substance, it has been particularly used as a disinfectant for aseptic packaging materials and equipment. In fruits and vegetables, hydrogen peroxide in aqueous or vapor phase has been strongly recommended as a surface sterilant in place of chlorine. Recent studies clearly show the potential applications of hydrogen peroxide in foodstuffs.

Key words: Hydrogen peroxide, surface sterilization, aseptic processing, fruit, vegetable

Giriş

Hidrojen peroksit (H_2O_2) birçok ülkede, yaygın halde aseptik ambalaj sterilantı olarak, kısmen de başta süt ürünleri olmak üzere bazı gıdalarda çeşitli amaçlarla doğrudan katkı olarak öteden beri kullanılan bir kimyasal bileşiktir (ANDRES, 1981). Amerika Birleşik Devletlerinde, FDA tarafından H_2O_2 'in ambalaj sterilantı olarak kullanılmasına Avrupa ülkelerinden daha sonra yani; Şubat 1981'de izin verilmiştir (NELSON, 1993). Bu tarihten itibaren H_2O_2 , aseptik dolumda ambalaj materyali olarak kullanılan laminant karton kutuların plastik yüzeylerinin (TILLOTSON, 1984; VON BOCKELMANN ve VON BOCKELMANN, 1986; WANG ve TOLEDO, 1986; MITCHELL, 1988; ÖZKAN ve ark., 2000) ve aseptik dolum ünitelerinin sterilizasyonunda (TOLEDO, 1986; CEMEROĞLU, 1990) gerek Amerika gerekse diğer ülkelerde daha da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca, son yıllarda birçok araştırmacı meyve ve sebzelerin yüzey sterilizasyonunda H_2O_2 'in kullanılabilirliğini göstermiştir. (FORNEY ve ark., 1991; SIMMONS ve ark., 1997; SAPERS ve SIMMONS, 1998; SAPERS ve ark., 1999).

FDA, hidrojen peroksiti "GRAS" (genel olarak güvenilir gıda katkısı) statüde sınıflandırmakta ve gıdalarda sadece antimikrobiyel madde olarak değil ayrıca ağartma maddesi, oksidant ve redüktant madde olarak da kullanılmasına izin vermektedir (CODE OF FEDERAL REGULATIONS, 2000a). Gıdalarda doğrudan katkı olarak kullanılmasına izin verilen H_2O_2 miktarı, %0.04 gibi düşük konsantrasyonlar ile "istenilen amaç için yeterli" gibi daha yüksek konsantrasyonlar arasında değişmektedir (SIMMONS ve ark., 1997; CODE OF FEDERAL REGULATIONS, 2000a).

Hidrojen peroksitin tek başına ya da UV ışını, sülfid ya da alkalilerle kombine edilerek kullanılması sonucunda aflatoksinler üzerine son derece etkili olabildiği gösterilmiştir (ALTUĞ, ve ark., 1990; SREEDHARA ve SUBRAMANIAN, 1991; CLAVERO ve ark., 1993). KLAPES ve VESLEY (1990) H_2O_2 'in tıbbi malzeme ve paslanmaz çelik yüzeylerin sterilizasyonunda kullanılmasını önermişlerdir. Bunların dışında H_2O_2 , dezenfektan olarak endüstriyel atık sularının ve kontamine olmuş yeraltı sularının arıtılmasında ve içme suları ile havuz sularının dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır (FALLIK ve ark., 1994; DE ve ark., 1999).

Diğer taraftan FDA, nişasta ve mısır şurubu gibi bazı materyallerin üretiminde proses gereği eklenmiş bulunan kükürt dioksitin daha sonra uzaklaştırılması için H_2O_2 'in kullanılmasına izin vermektedir. Benzer bir

amaçla ülkemizde H_2O_2 , kuru kayıslardan kükürt dioksitin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. MC FEETERS (1998) sülfitle muhafaza edilen turşuluk hıyarlarda, sülfitle uzaklaştırılmasında H_2O_2 'i başarı ile kullanmıştır. Taze olarak tüketilmeyecek olan meyve ve sebzelerin yıkama suyunda 59 ppm'i geçmeyecek şekilde H_2O_2 bulunması ve bunun asetik asitle beraber kullanılmasına FDA tarafından izin verilmektedir. (CODE OF FEDERAL REGULATIONS, 2000b).

Çeşitli bilimsel çalışmalar H_2O_2 'in gıda endüstrisinde farklı amaçlarla kullanılabilceğini açıklıkla ortaya koymaktadır. Yakın bir gelecekte ise bu maddenin, klor yerine taze meyve ve sebzelerin yüzey sterilizasyonunda yaygın olarak kullanılabilceği ileri sürülmektedir (SAPERS ve SIMMONS, 1998). İşte bu nedenlerle bu derlemenin özellikle meyve ve sebze işleyen endüstrimizin ilgisini çekeceğini ve onlara bazı ön bilgiler vereceğini umuyoruz.

HİDROJEN PEROKSİTİN ÖZELLİKLERİ VE UYGULAMA ŞEKİLLERİ

Hidrojen peroksit bilinen en kuvvetli oksidantlardan birisidir. Buna göre meyve ve sebzelerin yüzey sterilizasyonunda yaygın olarak kullanılan klor'dan daha güçlü bir oksidanttır (Çizelge 1). Hidrojen peroksitin demir, bakır gibi metal katalistlerle reaksiyonu sonucu oluşan hidroksi radikal ($\cdot OH$) ise, flor'dan sonra bilinen en kuvvetli ikinci oksidatif bileşiktir.

Ticari olarak H_2O_2 ; %30,35 ve 50'lik (w/w) konsantrasyonlar halinde bulunmaktadır. %35 ve 50'lik H_2O_2 çözeltilerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir. Saf (%100'lük) H_2O_2 ile, %50 ve %35'lik çözeltileri sıra ile; 150°, 114° ve 108°C'lerde kaynamaktadır. Hidrojen peroksit sanıldığı gibi aksine yüksek sıcaklıklarda oldukça stabildir ve hatta çözeltilerde suyun buharlaşması sonucunda konsantrasyonu artmaktadır (WANG ve TOLEDO, 1986).

Hidrojen peroksit, katalaz enziminin katalizörülüğünde aşağıda verilen

(1) no'lu eşitliğe göre parçalanmaktadır. Parçalanma ürünlerinin su ve oksijenden ibaret olması, katalaz bulunan ortamlarda kullanılması halinde, benzer amaçlarla kullanılan diğer oksidant bileşiklerde karşılaşılan kalıntı sorunu ortaya çıkmamaktadır (KLAPES ve VESLEY, 1990; FORNEY ve ark., 1991; SIMMONS ve ark., 1997).



Hidrojen peroksit, gıdalara veya ambalajlara ya çözelti ya da buhar şeklinde uygulanabilir. Aseptik dolumda kullanılan karton kutuların sterilizasyonu, çoğunlukla şerit halindeki ambalaj materyalinin aynı ünite içinde kutuya dönüştürülmesi sırasında, şeritin %35'lik 80°-90°C'deki H_2O_2 banyosuna daldırılması suretiyle gerçekleştirilmektedir (CEMEROĞLU, 1990; SHIN ve ark., 1994).

Çizelge 1. Çeşitli Oksidantlar ve Bunların Oksidasyon Potansiyelleri (Anonymous, 2000)

Oksidant	Oksidasyon potansiyeli (V)
Flor	3.0
Hidroksi radikal	2.8
Ozon	2.1
Hidrojen peroksit	1.8
Potasyum permanganat	1.7
Klor oksit	1.5
Klor	1.4

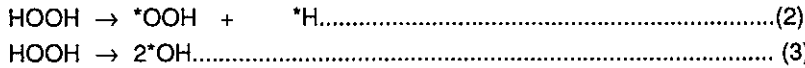
Çizelge 2. %35 ve 50'lik H_2O_2 Çözeltilerinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Anonymous, 2000)

Özellikler	Konsantrasyon (%)	
	35	50
Aktif oksijen içeriği (% w/w)	16.5	23.5
pH	2-3	1-2
Asitlik (mg. L ⁻¹ , H ₂ SO ₄ cinsinden)	< 50	< 50
Donma noktası (°C)	-33	-52
Kaynama noktası (°C)	108	114
Buhar basıncı (mmHg, 30°C)	23	18
Vizkozite (cp)		
0°C	1.81	1.87
20°C	1.11	1.17

Hidrojen peroksitin buhar halinde uygulaması (VPHP-vapor phase hydrogen peroxide) son 20 yıldan beri kullanılmaktadır (KLAPES ve VESLEY, 1990). Buhar uygulamasının tıbbi malzemelerin ve paslanmaz çelik yüzeylerin (KLAPES ve VESLEY, 1990), meyve ve sebzelerin (FORNEY ve ark., 1991; SIMMONS ve ark., 1997; SAPER ve SIMMONS, 1998) ve ambalaj materyallerinin (WANG ve TOLEDO, 1986; VON BOCKELMANN ve VON BOCKELMANN, 1986) sterilizasyonunda kullanılabilmesi belirtilmektedir. Buhar uygulamasında önce, %30 - 35'lik H_2O_2 çözeltisi uygulanmak istenen sıcaklığa ısıtılmakta ve daha sonra aynı sıcaklığa ısıtılmış hava bu sıcak H_2O_2 çözeltisinden geçirilmektedir (WANG ve TOLEDO, 1986). Böylece hava, bulunduğu sıcaklıkta H_2O_2 ve suyla doyurulmakta ve böylece oluşan H_2O_2 buharı ile meyve ve sebzeler temas ettirmektedir. Meyve ve sebzelerin yüzey sterilizasyonunda sıvı H_2O_2 yerine buhar uygulama yöntemi, bu materyallerdeki kuru madde kayıplarını önemli ölçüde engellemektedir (FORNEY ve ark., 1991). Ayrıca buhar fazındaki H_2O_2 tüm yüzeyle kolaylıkla temas edebildiği ve böylece etkisini tam gösterebildiği halde sıvı H_2O_2 'in etkisinin ise tüm yüzeyle kaplanabilmesine bağlı olduğu bildirilmektedir. (CEMEROĞLU, 1990). WANG ve TOLEDO (1986) H_2O_2 buharının sadece yüzeyde absorplandığını; buna karşın, sıvı H_2O_2 'in ise ince bir katman oluşturarak gıdaların derinliklerine kadar sızabildiğini ve bu durumun da daha sonra H_2O_2 'in uzaklaştırılmasını güçleştirdiğini bildirmektedirler.

HİDROJEN PEROKSİTİN ANTİMİKROBİYEL ETKİ MEKANİZMASI

Hidrojen peroksitin antimikrobiyal etkisi, parçalandığı zaman oluşturduğu serbest radikallerden kaynaklanmaktadır (VON BOCKELMANN ve VON BOCKELMANN, 1986; SHIN ve ark., 1994; DE ve ark., 1999). Radikal oluşumu; demir (Fe^{+2}), bakır (Cu^{+2}) ve mangan (Mn^{+2}) gibi metaller ya da 400 nm altındaki UV ışınlanması ile katalize edilmektedir (STEVENSON ve SHAFER, 1983; VON BOCKELMANN ve VON BOCKELMANN, 1986). Bu reaksiyonda; Fenton bileşiği olarak adlandırılan Fe^{+3} , önce Fe^{+2} 'ye indirgenmekte ve oluşan Fe^{+2} daha sonra H_2O_2 ile reaksiyona girerek serbest radikalleri oluşturmaktadır (SHIN ve ark., 1994). Bu serbest radikallerin, özellikle de *OH radikalinin, mikroorganizmaların nükleik asit ve proteinlerini parçalamak suretiyle onları inaktive ettiği düşünülmektedir (STEVENSON ve SHAFER, 1983; SHIN ve ark., 1994). DE ve ark.'a (1999) göre, O-H ve O-O bağlarının parçalanması sonucunda H_2O_2 'ten (2) ve (3) nolu eşitliklerde verilen radikaller oluşmaktadır.



Herhangi bir katalizör olmaksızın, buhar fazındaki H_2O_2 parçalandığı zaman sadece (3) no'lu eşitlikle verilen reaksiyon gerçekleşmekte ve bunun sonucunda da buhar fazında *OH radikali baskın olarak bulunmaktadır (DE ve ark., 1999).

Hidrojen peroksitin antimikrobiyal etkisi; sıcaklık, konsantrasyon ve ortamın pH'sı ile yakından ilişkilidir (STEVENSON ve SHAFER, 1983; WANG ve TOLEDO, 1986; VON BOCKELMANN ve VON BOCKELMANN, 1986; CEMEROĞLU, 1990; FORNEY ve ark., 1991; SHIN ve ark., 1994). Bu etki, asit ortamda nötral ya da alkali ortamlara göre daha fazladır (SHIN ve ark., 1994). Düşük konsantrasyonlarda H_2O_2 'in bakteriyosit etkisi olmasına karşın, sporisit etkisi son derece sınırlıdır (STEVENSON ve SHAFER, 1983). Hidrojen peroksitin sporisit etkisini artırmak için ambalaj sterilizasyonunda genelde H_2O_2 'in %35'lik konsantrasyonu kullanılmaktadır.

Hidrojen peroksitin sporisit etkisi oda sıcaklığında çok yavaştır (STEVENSON ve SHAFER, 1983; VON BOCKELMANN ve VON BOCKELMANN, 1986). Ancak sıcaklık yükseldikçe, H_2O_2 'in bakteriyosit ve sporisit etkisi artmakta; yani mikroorganizmaların D değerleri hızla ve logaritmik olarak düşmektedir (CEMEROĞLU, 1990). Genelde, H_2O_2 'in en az %30 konsantrasyondaki çözeltisinin, 80°-90°C sıcaklıkta ve 3-4 sn süreyle ambalajın tüm yüzeyi ile temas etmesi halinde mikroorganizma sayısının en az 4 desimal azaldığı kabul edilmektedir (CEMEROĞLU, 1990).

HİDROJEN PEROKSİTİN YÜZEY STERİLİZASYONUNDA KULLANILMASI

Hidrojen peroksitin antimikrobiyel etkisi 100 yıldan beri bilinmekle birlikte (KLAPES ve VESLEY, 1990; SIMMONS ve ark., 1997) meyve ve sebzelerin yüzey sterilizasyonunda uygulanabileceği düşüncesi çok yenidir (SAPERS ve SIMMONS, 1998). Hidrojen peroksit uygulaması ile, meyve ve sebzelerin hasat sonrası depolama periyotunda bozulmasına neden olan bakteri ve küf mantarlarının sayısının azaltılabildiği birçok araştırmacı tarafından ortaya konmuştur. Nitekim sofralık üzümde (FORNEY ve ark., 1991), patlıcan ve biberlerde (FALLIK ve ark., 1994), kuru eriklerde (SIMMONS ve ark., 1997), mantarlarda (SAPERS ve ark., 1999), kantolop kavunlarda, cevizlerde, mantarlarda ve ayrıca minimum işlem uygulanmış hıyar, dolmalık biber ve kabaklarda (SIMMONS, 1996. SAPERS ve SIMMONS, 1998'den alınmıştır.) ve nihayet kuru üzümde (SIMMONS ve ark., 1995. SAPERS ve SIMMONS, 1998'den alınmıştır) bu durum gösterilmiştir. Kullanılan H_2O_2 çözeltilisinin konsantrasyon ve sıcaklığı ile uygulama süresine bağlı olarak, özellikle %3'ün altındaki (FALLIK ve ark., 1994) konsantrasyonlarda kalıntı bırakmadığı ve birçok meyve ve sebzelerin renk ve tekstürünü olumsuz etkilemediği ortaya konmuştur. (SAPERS ve SIMMONS, 1998; SAPERS ve ark., 1999).

FALLIK ve ark. (1994) "Sanosil-25" ticari adı ile anılan, %48 H_2O_2 ve %0.05 gümüş iyonu içeren preparatın taze meyve ve sebzelerin hasat sonrası bozulmalarını önlemek için kullanılabileceğini ve bu preparatın İsrail ve bazı Avrupa ülkelerinde kullanılmasına izin verildiğini bildirmektedirler. Bu amaçla, patlıcan ve biberlerin hasat sonrası bozulmasına neden olan *Alternaria alternata* ve *Botrytis cinerea* küflerine karşı %0.5'lik konsantrasyonun son derece etkili olduğu ve bu konsantrasyonda H_2O_2 'in bu ürünlerin hem tekstürü hem de kalite kriterleri üzerine herhangi bir olumsuzluğu olmadığını göstermişlerdir. Aynı araştırmacılar genelde, *Alternaria* spor ve misel gelişiminin H_2O_2 'e karşı daha fazla direnç gösterdiğini saptamışlardır. %0.7 Sanosil-25 konsantrasyonunda, D değeri *Alternaria* için 19 dak.; buna karşın, *Botrytis* için 4.8 dak. olarak bulunmuştur.

FORNEY ve ark. (1994), sofralık üzümün hasat sonrası bozulmasında en önemli etmen olan *Botrytis cinerea* sporları ile üzümü inoküle ettikten sonra polietilen torbalarda, 10 dak. süreyle 40°C'deki H_2O_2 buharına arz etmişlerdir. Bu şekilde işlem görmüş üzümde 24 saat sonunda gelişen spor sayısında üzüm çeşidine bağlı olarak %62 - 81 arasında azalma saptanmıştır. Ayrıca, inokülasyon yapılmamış üzümde aynı işlem uygulanınca 10°C'de 12 günlük depolama sonunda, üzümün çürümesinde % 28-73 düzeyinde bir azalma saptanmıştır. Hidrojen peroksit buharı uygulaması, üzümün rengini ve çözünür kuru madde miktarını da etkilememiştir. Üzümün genelde +4°C'de depolandığı düşünülürse, H_2O_2 işlemi uygulandıktan sonra bu sıcaklıkta depolanması halinde daha uzun süre saklanabileceği görülmektedir.

SIMMONS'un (1996), 60 dak. süreyle 3 mg.L⁻¹ H_2O_2 konsantrasyonundaki buhara arz ettikten sonra 2°C'de 4 hafta depolanan kantolop kavunlarında toplam mikroorganizma sayısında önemli azalma sağlanmış olduğu ve bu süre içinde kavunların çürümesinde de azalma saptadığı bildirilmektedir (SAPERS ve SIMMONS, 1998). Kuru eriklerin aynı konsantrasyondaki H_2O_2 buharına 10 dak. tutulmasıyla toplam koloni sayısı sifıra ulaşmış ve bu materyalin 20 günlük depolanması sonunda H_2O_2 kalıntısına rastlanmamıştır (SIMMONS ve ark., 1997). Benzer şekilde, H_2O_2 buharı uygulaması kuru üzümde (SIMMONS ve ark., 1995) ve cevizlerde (SIMMONS, 1996) başarıyla denenmiştir (SAPERS ve SIMMONS, 1998).

Mantarların %5'lik H_2O_2 çözeltilisiyle 30 sn yıkanması sonucunda hedeflenen yüzey sterilizasyonuna ulaşılmış ve bu işlemde hemen sonra mantarlar %1'lik sodyum eritorbat çözeltilisine 1 dak. süreyle daldırılarak hem esmerleşme önlenmiş hem de oluşan yoğun oksijen gazı çıkışıyla mantarların yüzeyindeki kum partiküllerinin uzaklaşması sağlanmıştır (SAPERS ve SIMMONS, 1998). Benzer bir çalışmada SAPERS ve ark. (1999), önce % 5'lik H_2O_2 çözeltilisi ile yıkanan ve ardından %4'lük sodyum eritorbat çözeltilisi uygulanan mantarların + 4°C'de en az 7 gün depolanabileceğini, buna karşın klor ile yıkanan mantarlarda 4. gün sonunda bozulmanın başladığını göstermişlerdir.

Hidrojen peroksit buharı uygulaması; doğranmış hıyar, dolmalık biber ve kabakların depolanması sırasında görülen bakteriyel çürümeyi önlerken; bu etki brokoli, havuç, karnabahar ve kereviz ile ahududu ve çileklerde sağlanamamıştır (SAPERS ve SIMMONS, 1998). Buna karşın, %5 - 10'luk H_2O_2 çözeltilisine 0.5-5 dakika süreyle daldırılan dilimlenmiş veya parçalanmış lahana, havuç, kereviz, dolmalık biber, patates ve

kabaklardan bu işlem sırasında şiddetli bir gaz çıkışı gözlenmiş; brokoli ve karnabaharlarda ise böyle bir olay gözlenmemiştir. Gaz oluşumunun nedeni bazı sebzelerde yoğun düzeyde doğal olarak bulunan katalaz enziminin H_2O_2 'i parçalaması sonucunda oluşan oksijen gazıdır (SAPERS ve ark., 1999). Daldırma işlemi sonunda bu sebzelerin görünüşlerinde herhangi bir olumsuzluk görülmemiştir.

Diğer taraftan PIERNAS ve GUIRAUD (1997) pirinçlerin filizlenmesinden önce H_2O_2 ile dezenfekte edilebileceğini göstermişlerdir. Nitekim pirinçleri %1 H_2O_2 çözeltisine 10 dak. süreyle daldırmanın toplam aerobik mikroorganizma sayısını 2 logaritmik devre azalttığını saptamışlar ve bu işlemin pirinçlerin filizlenmesini engellemediğini de göstermişlerdir.

HİDROJEN PEROKSİTİN AFLATOKSİNLER ÜZERİNE ETKİSİ

Aflatoksinler, *Aspergillus flavus* ve *Aspergillus parasiticus* gibi bazı küfler tarafından üretilen metabolitlerdir (CLAVERO ve ark., 1993). Bu toksinlerin mutajenik ve karsinojenik (SREEDHARA ve SUBRAMANIAN, 1991) niteliklerinden dolayı gıdalardaki miktarları sıkı bir şekilde denetlenmektedir. FDA, insan tüketimine sunulacak gıdalardaki aflatoksin miktarını 20 ppb olarak sınırlandırmıştır (CLAVERO ve ark., 1993).

Aflatoksinler, özellikle incir, fındık, fıstık gibi ürünlerde önemli bir sorun oluşturmaktadır. Hidrojen peroksitin aflatoksinler üzerine iki farklı etkisi bulunmaktadır. Hidrojen peroksit kullanılarak, aflatoksin içeren tanelerin yoğunluk farkı esasına göre aflatoksin içermeyen tanelerden ayrılması mümkün olmaktadır. Yoğunluk farkını oluşturan esas neden, aflatoksin içeren fındık, fıstık gibi meyvelerde aynı zamanda bazı küfler (özellikle *A. parasiticus*) tarafından üretilen katalaz enziminin de bulunmasıdır. Böylece eğer yüzdürülen ortamda H_2O_2 varsa oksijen kabarcıkları oluşmakta ve küfle enfekte olan partiküllerin yüzmesi sağlanmaktadır. Bu yolla H_2O_2 dolaylı olarak aflatoksinli meyvelerin ayrılmasına yardımcı olmaktadır. Bu amaçla CLAVERO ve ark. (1993), 250-330 ppb aflatoksin içeren yer fıstıkları ile, aflatoksin içermeyen fıstıkları karıştırmışlar ve %0.075 H_2O_2 çözeltisine 1 dak. daldırma işleminin sonucunda dipte kalan fıstıklarda aflatoksin miktarının yüzenlere göre %90 oranında daha az bulunduğunu saptamışlardır.

Hidrojen peroksitin aflatoksinler üzerine diğer etkisi ise, doğrudan aflatoksinleri parçalamasıdır. ALTUĞ ve ark. (1990), 250 ppb aflatoksin B_1 içeren kuru incirleri önce %0.2'lik $25^\circ C$ 'deki H_2O_2 çözeltisine 10 dak. süreyle daldırılmış ve ardından bu karışıma %1'lik sodyum bisülfite eklemiştir. Bu uygulamada, kuvvetli bir oksidant olan H_2O_2 'in kuru incirlerin kalitesini olumsuz yönde etkilememesi için indirgen bir madde olarak bisülfite kullanılmıştır. Hidrojen peroksit-sodyum bisülfite uygulaması ile kuru incirlerin başlangıçta içerdikleri aflatoksin B_1 'in %65.5'lik bir kısmının 72 saat bekleme sonucunda degrade olduğu saptanmıştır. Aflatoksin degradasyonunun 24 saatlik bir lag periyotundan sonra hızlandığı gözlemlenmiştir. Diğer bir çalışmada, SREEDHARA ve SUBRAMANIAN (1991), H_2O_2 uygulanmış yer fıstığından elde edilen protein izolatının aflatoksin içermediğini; buna karşın, H_2O_2 uygulanmayan yer fıstığı ezmesinde 333 ppb ve ezmeden elde edilen protein izolatında ise 667 ppb aflatoksin B_1 olduğunu bulmuşlardır.

HİDROJEN PEROKSİT UYGULAMASINDA KALINTI SORUNU

FDA, kalıntı H_2O_2 'in gıdaların işlenmesi sırasında fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle uzaklaştırmasını zorunlu tutmaktadır (CODE OF FEDERAL REGULATIONS, 2000a). Aseptik dolumda kullanılan karton kutuların sterilizasyonunda kullanılan H_2O_2 'in, dolumdan önce uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla H_2O_2 banyosuna daldırılmış ambalaj materyali önce sıyrıcıardan geçirilmekte ve son olarak ambalaj üzerine $180^\circ-205^\circ C$ sıcaklıktaki steril sıcak hava püştürülerek H_2O_2 buharlaştırılarak uzaklaştırılmaktadır (TOLEDO, 1975). FDA karton kutularda, damıtık suya geçen H_2O_2 kalıntısını maksimum 0.5 ppm olarak belirlemiştir (CODE OF FEDERAL REGULATIONS, 2000c). Dolum ünitelerinin sterilizasyonunda kullanılan H_2O_2 'de yine sıcak hava akımıyla uzaklaştırılmaktadır. Aseptik dolum ünitelerinde gerek ambalaj materyalinden gerekse dolum ünitelerinden H_2O_2 'in uzaklaştırılması sırasında, sıcak hava üfleme sisteminde oluşabilecek sorunlar nedeniyle H_2O_2 buharı kolaylıkla kutu tepe boşluğuna yerleşebilmekte ve bunun sonucunda H_2O_2 'e duyarlı gıda bileşenleri okside olabilmektedir (TOLEDO, 1986).

SAPERS ve SIMMONS (1998) kalıntı H_2O_2 'in meyve ve sebzelerde doğal olarak bulunan katalaz enzimi ile kolaylıkla parçalandığını belirlemekte ve gerekirse esmerleşme inhibitörü olarak kullanılan sodyum eritorbatın H_2O_2 'i uzaklaştırmak için kullanılabileceğini belirtmektedirler. Bu amaçla, depolama sırasında mantarların bozulmasına neden olan *Pseudomonas tolaasii* ile inoküle edilen mantarlar önce %3'lük H_2O_2 çözeltisine 2 dak. süreyle daldırılmış ve bunu takiben H_2O_2 kalıntısını gidermek için %4.5'lük sodyum eritorbat (pH 5.5) çözeltisine 20 sn süre ile daldırılmıştır. Bu uygulamanın hemen sonunda yapılan analizlerde, mantarların kalıntı H_2O_2 içermedikleri saptanmıştır.

Bunun dışında, H_2O_2 uygulamasından hemen sonra meyve ve sebzelerin su ile yıkanmasının H_2O_2 kalıntısının uzaklaşmasında etkili olduğu ve bu uygulama ile de özellikle H_2O_2 ile gıda bileşenleri arasındaki muhtemel reaksiyonların önlenebileceği ileri sürülmektedir (SAPERS ve SIMMONS, 1998). Bu uygulamanın özellikle hıyar ve kavunlarda son derece başarılı sonuç verdiği gözlenmiştir. %5'lik H_2O_2 çözeltisine daldırıldıktan sonra su ile yıkanan hıyarlarda 5 dak., kavunlarda ise 20 dak. sonunda H_2O_2 kalıntısına rastlanmamıştır. Hidrojen peroksit buharında 20 dak. süreyle tutulan kuru Eriklerin, ancak 20 gün sonunda H_2O_2 içermedikleri gözlenmiştir (SIMMONS ve ark., 1997).

HİDROJEN PEROKSİTİN OLUMSUZ ETKİLERİ

Kuvvetli bir oksidant bileşik olan H_2O_2 'in, askorbik asit (JOHNSON ve TOLEDO, 1975) ve antosiyaninlerin degradasyonuna neden olduğu (SONDHEIMER ve KERTESZ, 1952; SIMMONS ve ark., 1997; SAPERS ve SIMMONS, 1998; ÖZKAN ve ark., 2000) ayrıca proteinlerin beslenme kalitesi (SREEDHARA ve SUBRAMANIAN, 1991) üzerine olumsuz etkide bulunduğu gösterilmiştir. Bunun dışında, kolaylıkla okside olabilen karotenoidler ve bazı vitaminler üzerine olumsuz etkisinin olabileceğine kuşku yoktur.

Aseptik dolumda kullanılan laminant karton kutular ile aseptik dolum ünitelerinin sterilizasyonunda kullanılan H_2O_2 'in yeterince uzaklaştırılmadığı durumlarda, kalıntı H_2O_2 askorbik asit degradasyonuna neden olabileceğine (TOLEDO, 1986) daha önce değinilmişti. JOHNSON ve TOLEDO (1975) H_2O_2 ile sterilize edilen dolum ünitesinde tepe boşluğu 10 mL olacak şekilde cam şişelere doldurulan portakal suyu konsantrisinde askorbik asitin yarı ömür süresinin 24°C'de 21 gün olduğu göstermiştir. Buna karşın dolum ünitesi buharla sterilize edildiğinde bu süre 42 gün olarak saptanmıştır. Aseptik ambalajlarda bulunan kalıntı H_2O_2 miktarının 0.1 ppm'i aşması durumunda askorbik asit yarı ömür süresinin hızla azaldığı belirtilmektedir (TOLEDO, 1986).

Hidrojen peroksitin antosiyaninler üzerine olumsuz etkisi, çilek sularında (SONDHEIMER ve KERTESZ, 1952), vişne sularında (ÖZKAN ve ark., 2000), ahududu ve çileklerde (SAPERS ve SIMMONS, 1998) ve kuru Eriklerde (SIMMONS ve ark., 1997) ortaya konmuştur. SONDHEIMER ve KERTESZ (1952) çilek suyundaki antosiyaninlerin yarı ömür sürelerini 20°C'de; 77.4, 10.7 ve 2.4 mmol.L⁻¹ H_2O_2 konsantrasyonlarında sırasıyla 6,9 ve 13 dak. olarak bulmuşlardır. Buna karşın, ÖZKAN ve ark. (2000) vişne sularındaki antosiyaninlerin H_2O_2 'e karşı çilek antosiyaninlerine göre çok daha stabil olduklarını ortaya koymuşlardır. Bu araştırmacılara göre vişne suyu antosiyaninlerinin yarı ömür süreleri 20°C'de; 0.233-2.327 mmol.L⁻¹ H_2O_2 konsantrasyonları için 111-20 saat arasında değişmektedir. MARKAKIS ve ark., (1957) çilek antosiyaninlerinin oksijen ve askorbik asitin birlikte bulunduğu ortamda ayrı ayrı buldukları ortamdakine göre daha hızlı parçalanmasının nedenini, askorbik asidin aerobik koşullarda degradasyonunda oluşan hidrojen peroksitine bağlamışlardır.

Ahududu ve çileklerin yüzey sterilizasyonunda kullanılan H_2O_2 'in, meyvelerin renklerini ağarttığı; yani antosiyaninleri degrade ettiği ve bu degradasyonun da H_2O_2 konsantrasyonu ve işlem süresi ile doğru orantılı olarak arttığı gösterilmiştir (SAPERS ve SIMMONS, 1998). Ayrıca, bu meyvelerin düşük miktarda katalaz enzimi içermeleri nedeniyle H_2O_2 'in parçalanmadığını ve sonuçta bu meyvelerde fazla miktarda kalıntı H_2O_2 bulunduğunu saptamışlardır. SIMMONS ve ark. (1997), 20 dakikanın üzerinde H_2O_2 buharına tutulan kuru Eriklerin renklerinin ağartıldığını; yani, antosiyaninlerin parçalandığını ve ayrıca yüzeyde pulcuklar oluştuğunu göstermişlerdir. Mantarlarda ise, yüzey sterilizasyonunda kullanılan H_2O_2 buharının mantarlarda böyle bir olumsuz etkiyi gösterebilmesi için 46-60 dakikalık uzun süreli işleme ihtiyaç olduğu ve bu şekilde uzun süreli buhar uygulamalarının mantarlarda ayrıca esmerleşmeye neden olduğu gösterilmiştir (SAPERS ve SIMMONS,

1998). Aynı şekilde, H_2O_2 çözeltisine daldırılan marullarda da şiddetli bir esmerleşme görülmüştür (SAPERS ve SIMMONS, 1998).

SREEDHARA ve SUBRAMANIAN (1991) H_2O_2 'in, yer fıstığı proteinlerinin beslenme kalitesini olumsuz etkilediğini saptamışlardır. Hidrojen peroksit uygulanmayan protein izolatu ile beslenen farelerin PER (protein elverişlilik oranı), NPR (net protein oranı) ve NPU (net protein kullanımı) değerlerinin, H_2O_2 uygulanan izolata göre önemli ölçüde fazla olduğu belirlenmiştir. Hidrojen peroksit uygulanmayan izolat ile beslenen farelerin PER ve NPR değerlerinin, referans olarak kullanılan yağsız süt tozu ile beslenen farelerde saptanan bu değerlere yakın olduğu bulunmuştur. Hidrojen peroksit uygulanan izolatla beslenen farelerde vücut ağırlığı azaldığı için PER değeri hesaplanamamıştır. Hidrojen peroksitin özellikle sistein, metionin, lizin ve treonin degradasyonuna neden olduğu da bildirilmiştir.

KAYNAKLAR

- ALTUĞ, T., YOUSEF, A.E. and MARTH, E.H. 1990. Degradation of aflatoxin B₁ in dried figs by sodium bisulfite with or without heat, ultraviolet energy or hydrogen peroxide. *J. Food Protect.* 53: 581-582, 628.
- ANDRES, C. 1981. FDA approval opens way for aseptic packaging of shelf-stable milk, juices in U.S. *Food Process.* 35(3): 70-71.
- ANONYMOUS. 2000. Introduction to hydrogen peroxide. www.h2o2.com.
- CEMEROĞLU, B. 1990. Meyve Suyu ve İçecek Üretiminde Aseptik Ambalajlama Tekniği. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, yayın no: 12, 42 s., Ankara.
- CLAVERO, M.R.S., HUNG, Y.C., BEUCHAT, L.R. and NAKAYAMA, T. 1993. Separation of aflatoxin-contaminated kernels from sound kernels by hydrogen peroxide treatment. *J. Food Protect.* 56: 130-133, 146.
- CODE OF FEDERAL REGULATIONS, title 21, 184.1366 2000a. Direct food substances affirmed as generally recognized as safe. Office of the Federal Register, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- CODE OF FEDERAL REGULATIONS, title 21, 173.315. 2000b. Secondary direct food additives permitted in food for human consumption. Office of the Federal Register, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- CODE OF FEDERAL REGULATIONS, title 21, 178.1005. 2000c. Indirect food additives: adjuvants, production aids and sanitizers. Office of the Federal Register, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- DE, A.K., CHAUDHURI, B. and BHATTACHARJEE, S. 1999. A kinetic study of the oxidation of phenol, o-chlorophenol and catechol by hydrogen peroxide between 298K and 333K: the effect of pH, temperature and ratio of oxidant to substrate. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74:162-168.
- FALLIK, E., AHORONI, Y., GRINBERG, S., COPEL, A. AND KLEIN, J.D. 1994. Postharvest hydrogen peroxide treatment inhibits decay in eggplant and sweet red pepper. *Crop Protect.* 13: 451-545.
- FORNEY, C.F., RIJ, R.E., DENIS-ARRUE, R. and SMILANICK, J.L. 1991. Vapor phase hydrogen peroxide inhibits postharvest decay of table grapes. *HortSci.* 26:1512-1514.
- JOHNSON, R.L. and TOLEDO, R.T. 1975. Storage stability of 55° brix orange juice concentrate aseptically packaged in plastic and glass containers. *J. Food Sci.* 40: 433-434.
- KLAPES, N.A. and VESLEY, D. 1990. Vapor phase hydrogen peroxide as a surface decontamination and sterilant. *Appl. Environ. Microbiol.* 56:503-506.
- MARKAKIS, P., LIVINGSTON, G.E. and FELLERS, C.R. 1957. Quantitative aspects of strawberry pigment degradation. *Food Res.* 22: 117-130.
- MCFEETERS, R.F. 1998. Use and removal of sulfite by conversion to sulfate in the preservation of salt-free cucumbers. *J. Food Protect.* 61: 885-890.
- MITCHELL, E.L. 1988. A review of aseptic processing. *Adv. Food Res.* 32: 1-37.
- NELSON, P.E. 1993. Introduction. In *Principles of Aseptic Processing and Packaging*, J.V. Chambers and P.E. Nelson (Eds). 2nd ed., Ch. 1, Food Processors Institute, Washington, D.C.
- ÖZKAN, M., YEMENİCİOĞLU, A., ÇITAK, B. and CEMEROĞLU, B. 2000. Effect of hydrogen peroxide on sour cheery anthocyanins. *J. Food Quality.* 23: 421-428.
- PIERNAS, V. and GUIRAUD, J.P. 1997. Disinfection of rice seeds prior to sprouting. *J. Food Sci.* 62:611-615.
- SAPERS, G.M. and SIMMONS, G.F. 1998. Hydrogen peroxide disinfection of minimally processed fruits and vegetables. *Food Technol.* 52(2): 48-52.
- SAPERS, G.M., MILLER, R.L., CHOI, S.W. and COOKE, P.H. 1999. Structure and composition of mushrooms as affected by hydrogen peroxide wash. *J. Food Sci.* 64: 889-892.
- SHIN, S.Y., CALVISI, E.G., BEAMAN, T.C., PANKRATZ, H.S., GERHARDT, P. and MARQUIS, R.E. 1994. Microscopic and thermal characterization of hydrogen peroxide killing and lysis of spores and protection by transition metal ions, chelators, and antioxidants. *Appl. Environ. Microbiol.* 60: 3192-3197.

- SIMMONS, G.F., SMILANICK, J.L., JOHN, S. and MARGOSAN, D.A. 1997. Reduction of microbial populations on prunes by vapor-phase hydrogen peroxide. *J. Food Protect.* 60: 188-191.
- SONDHEIMER, E. and KERTESZ, Z.I. 1952. The kinetics of the oxidation of strawberry anthocyanin by hydrogen peroxide. *Food Res.* 17: 288-298.
- SREEDHARA, N. and SUBRAMANIAN, N. 1991. Nutritional quality of hydrogen peroxide treated groundnut protein. *J. Agric. Food Chem.* 39: 744-747.
- STEVESON, K.E. and SHEFER, D.D. 1983. Bacterial spore resistance to hydrogen peroxide. *Food Technol.* 37(11): 111-126.
- TILLOTSON, J.E. 1984. Aseptic packaging of fruit juices. *Food Technol.* 38(3): 63-66.
- TOLEDO, R.T. 1975. Chemical sterilants for aseptic packaging. *Food Technol.* 29(5): 102-112.
- TOLEDO, R.T.:1986. Postprocessing changes in aseptically packed beverages. *J. Agric. Food Chem.* 34: 405-408.
- VON BOCKELMANN, B.A.H. and VON BOCKELMANN, I.L.I. 1986. Aseptic packaging of liquid food products: A literature review. *J. Agric. Food Chem.* 34: 384-392.
- WANG , J. and TOLEDO, R.T. 1986. Sporicidal properties of mixtures of hydrogen peroxide vapor and hot air. *Food Technol.* 40(12): 60-66.