

Teknik Not

Gıda Endüstrisinde Alternatif Bir Dezenfektan: Ozon

Lütfiye EKİCİ*, Osman SAĞDIÇ*, Zülal KESMEN**

Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Kayseri
Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı, Bölge Hıfzıssıhha Enstitüsü, Erzurum

ÖZET

Gıda endüstrisinde gıdaların mikrobiyal güvenliği için çoğunlukla klorin veya klorin dioksit kullanılmaktadır. Bununla birlikte, klorinin etkisinin yetersizliği ve kalıntılarının sağlığa zarar vermesi gibi nedenlerle alternatif dezenfektanlar araştırılmaktadır. Ozon (O₃) halen gıda endüstrisinde gıdaların yüzey hijyeni, ekipman, ambalaj materyali ve atık suların dezenfeksiyonu gibi alanlarda kullanılmaktadır. Sonuç olarak ozon uygulamalarının, düşük konsantrasyon ve kısa uygulama sürelerinde etkili olması ve ozonun parçalandığında zararsız ürünlere dönüşmesi gibi nedenlerle geleneksel sanitizere iyi bir alternatif olduğu düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Ozon, dezenfektan, gıda endüstrisi.

1. GİRİŞ

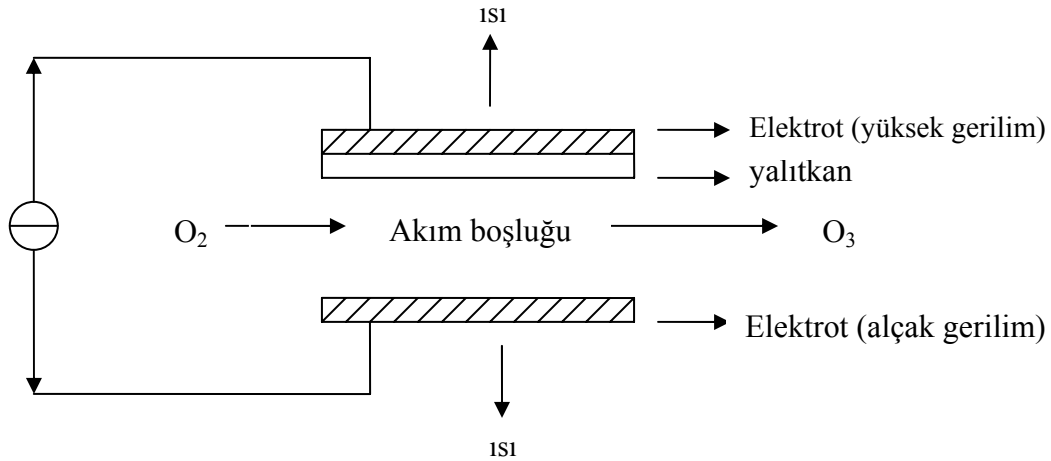
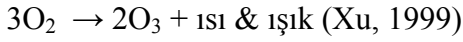
Son derece karakteristik bir kokusu olan ozonun (O₃) yararları ilk kez 1840 yılında İsviçre'de Alman kimyacı Christian Fredrick Schönbein tarafından keşfedilmiştir. 1903-1906 yılları arasında Amerika'da bitkiler için su arıtımı alanında kullanılan ozon, 1940'larda içme suyu arıtımında kullanılmaya başlanmıştır. 1980'li yıllarda teknolojinin gelişmesiyle ozon üretiminin kolay ve nispeten ucuz olmasına paralel olarak kullanım alanları artmıştır (Anon., 2005). Gıda işleme ve suların dezenfeksiyonunda Avrupa'da yıllardır kullanılmasına rağmen (Xu, 1999), ozonun Amerikan gıda endüstrisinde kullanımına Amerika Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) ancak 2001 yılında izin vermiştir (Palou ve ark., 2003). Günümüzde ozon gıda endüstrisinde; yüzey hijyeni, ekipman dezenfeksiyonu ve atık suların yeniden değerlendirilmesinde başarı ile kullanılırken (Anon, 2005) ayrıca akvaryum, yüzme havuzu, soğutma suları, hastane su sistemlerinin dezenfeksiyonu (Öztekin ve ark., 2006) ile tıp ve diş hekimliği gibi farklı alanlarda da ozon yaygın olarak kullanılmaktadır (Nagayoshi ve ark., 2004).

Gıdaların mikrobiyal kalitesini korumak amacı ile genellikle klorin ve klorin dioksit kullanılmaktadır. Ancak klorin kalıntıları sağlık açısından endişe yarattığından gıda endüstrisi, daha güvenli dezenfektanların kullanımına yönelik arayışlara girmiştir (Daş ve ark., 2006). Bu yüzden ozon; gerek temas süresinin kısa olması ve gerekse de zehirli kalıntı bırakmaması gibi nedenlerle geleneksel dezenfektanlara iyi bir alternatif olmuştur (Xu, 1999; Beltran ve ark., 2005).

2- OZON ÜRETİMİ, FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Ozon, diatomik oksijen molekülüne (O₂) oksijen atomunun eklenmesiyle oluşan son derece kararsız bir moleküldür. Ozon ticari olarak Şekil 1'de gösterilen korona akım metodu ile oksijen moleküllerinin (O₂) elektrik akımından geçirilmesi yoluyla üretilmektedir (Rice ve ark., 1981). Oksijenin elektrik akımından

geçirilmesi sırasında oksijen molekülü parçalanarak reaktif serbest oksijen atomuna dönüşmektedir. Serbest oksijen atomları (O[•]) moleküler oksijenle karşılaştığında son derece kararsız olan ozon molekülü (O₃) oluşmaktadır. Ozon hızlı bir şekilde moleküler oksijene (O₂) ve serbest oksijen atomlarına (O[•]) dönüşmektedir. Daha sonra yeniden diğer serbest oksijen atomları ile birleşebileceği gibi, serbest oksijen atomları moleküler oksijene de dönüşebilmektedir. Bu moleküller ortamdaki diğer reaktiflerle de reaksiyona girebilmektedir. Bu nedenle ozon son derece reaktif bir bileşen olarak tanımlanmaktadır (Guzel-Seydim ve ark., 2004a). Ozonun element florin, klorin trifluorid, atomik oksijen ve hidroksil radikalinden sonra termodinamik oksidasyon potansiyeli en yüksek olan 5. bileşen olduğu belirtilmektedir (Ketteringham ve ark., 2006).



Şekil 1. Korona akım metodu şeması (Rice ve ark., 1981)

Korona akım yönteminde biri yüksek akım diğeri alçak akım elektrotu olmak üzere iki adet elektrot kullanılmaktadır. Bunlar seramik dielektrik alanı ve dar bir boşaltım aralığı ile ayrılmışlardır. Yeterli kinetik enerji olması durumunda elektrotlar oksijen molekülünü ayrıştırır ve her bir oksijen atomundan bir ozon molekülü oluşur. Jeneratörden hava geçirilmesi durumunda %1-3 ozon üretilebilirken, saf oksijen kullanılması durumunda bu değer %6'ya çıkmaktadır. Ozon gazı, kendiliğinden oksijen atomlarına parçalanması nedeni ile depolanamamaktadır (Guzel-Seydim ve ark., 2004b).

Saf halde bulunan ozonun bazı özellikleri Tablo 1'de gösterilmektedir (Guzel-Seydim ve ark., 2004b; Anon., 2005). Tablo 2'de görüldüğü gibi ozon suda kısmen çözünür ve diğer gazlarda olduğu gibi sıcaklık arttıkça çözünürlüğü azalır (Anon., 2005). Yüksek enerjili bir molekül olan ozonun oda sıcaklığında yarılanma süresinin 20 dakika olduğu ve bu süre sonunda kalıntı bırakmadan oksijene parçalandığı belirtilmektedir (Xu, 1999).

Ozon -112°C'de koyu mavi renkte bir sıvıya dönüşmektedir. Sıvı ozon %20'den fazla oksijen-ozon karışımı olduğunda kolayca patlayabilmektedir. Patlamalar elektrik kıvılcıkları, ani sıcaklık ve basınç değişimleri sonucunda da gerçekleşebilmektedir. Bununla birlikte, ozon patlamalarıyla pek sık karşılaşılması belirtilmektedir (Guzel-Seydim ve ark., 2004b).

Ozon uygulamalarında kullanılan ekipman jeneratörler, gazın ürünle temas ettiği tanklar, gazdan arıtma sistemleri, ozon imha üniteleri, filtreler, ozon monitörleri ve egzoz sistemlerinden oluşmaktadır (Xu, 1999). Ozonun gıda endüstrisinde sınırlı kullanılmasının nedeni ozon jeneratörlerinin hantal ve pahalı olmasından kaynaklanmaktaydı (Jaksch ve ark., 2004). Ancak teknolojideki gelişime paralel olarak yeni jeneratörlerin daha küçük olarak dizayn edilmesiyle birlikte ozon jeneratörlerine daha sık rastlamak

mümkün olmaktadır. Nitekim günümüzde gıda işletmelerinde büyük modifikasyonlar yapılmadan, küçük bir alana sistem kurmak mümkün olmaktadır (Xu, 1999).

Tablo1. Saf ozonun bazı özellikleri (Güzel-Seydim ve ark. 2004b)

Özellik	Ozon
Formülü	O ₃
Molekül ağırlığı	48
Renk	Açık mavi
Koku	Kendine has
Sudaki çözünürlük (0°C)	0.64
Yoğunluk (g/L)	2.144
Kaynama noktası	-111.9±0.3°C
Erime noktası	-192.5±0.4°C
Kritik sıcaklık	-12.1°C
Kritik basınç	54.6 atm

Tablo 2. Ozonun suda çözünürlüğü üzerine sıcaklığın ve konsantrasyonun etkisi (Anon., 2005)

%O ₃ konsantrasyonu (gaz)	5°C	10°C	15°C	20°C
1.5	11.09	9.75	8.40	6.43
2	14.79	13.00	11.19	8.57
3	22.18	19.50	16.79	12.86

3- GIDA ENDÜSTRİSİNDE OZON UYGULAMALARI

Gıda endüstrisinde en çok kullanılan dezenfektanlardan birisi klorin olmasına rağmen mikroorganizmalar üzerine etkisinin sınırlı olduğu belirtilmektedir. Nitekim klorin izin verilen konsantrasyonlarında mikroorganizma popülasyonunda sadece 1 veya 2 logaritmik azalma gerçekleşmektedir. Ayrıca, çevre ve sağlık örgütleri trihalometanlar gibi zararlı klorin kalıntılarının atık su ile çevreye yayıldığına dikkat çekmektedir. Ozonun oksitleme gücünün klorinden 1.5 kat daha güçlü olması ve etki spektrumunun daha geniş olması nedeni ile gıda endüstrisinde potansiyel bir dezenfektan olarak görülmektedir (Xu, 1999). Gıda endüstrisinde içme suları, balık üretim ve işleme tesisleri, meyve ve sebze işleme tesisleri, kuru gıdalar, piliç karkaslarının dezenfeksiyonu ile işletme sularının yeniden kullanımı gibi çok farklı alanlarda ozon uygulamaları yapılmaktadır (Anon., 2005).

3.1. Ozonun Suların Sterilizasyonunda Kullanımı

Gıda endüstrisi diğer üretim kollarında olduğu gibi biyolojik oksijen ihtiyacı çok yüksek olan tonlarca atık suyu çevreye yaymaktadır. Gerek bu kadar büyük miktarlarda suyun temin edilmesindeki güçlükler gerekse de su kaynaklarının azalması gibi sebeplerle endüstride kullanılan suyun arıtılarak yeniden kullanılması gerekmektedir. Bu atık suların kansere, fiziksel ve psikolojik rahatsızlıklara neden olmasının yanında balık ölümlerine, su ve çevre kirliliğine de neden olduğu bilinmektedir (Xu, 1999). Genelde üretimde kullanılan sular klorin ile dezenfekte edilmektedir. Ancak, klorinin organik bileşenleri parçalamadığı ve kalıntı bıraktığı saptanmıştır (Rice, 1999). Buna karşın ozonun işletmede kullanılan suların içerdiği klor kalıntılarını, pestisit ve bazı toksik organik bileşenleri parçaladığı ve hiçbir toksik bileşen oluşturmadığı bildirilmektedir (Langlais ve ark., 1991; Lethola ve ark., 2001). Ozon ile hipokloritin sudaki kullanımları ile ilgili bazı özellikleri Tablo 3'te karşılaştırılmıştır (Smilanick, 2003). İşletme sularının dezenfeksiyonunda, suyun elde edildiği kaynağa bağlı olarak 0.5-5 ppm seviyesinde ozon ile 5 dakika muamelenin yeterli olduğu aktarılmaktadır. Ozonun içme sularındaki demir, manganez

ve sülfürü uzaklaştırdığı, tat ve kokuyu düzelttiğı belirtilmektedir (Xu, 1999). Ozonun filtrasyonla birlikte uygulanmasının su kalitesini arttırdığı belirlenmiştir (Karnik ve ark., 2005). Ancak şişe sularına ozon uygulandığında, cam şişelerde tatta bozulma olmamasına rağmen, polietilen şişelerde kötü tat oluştuğu saptanmıştır (White ve ark., 1991).

3.2. Ozonun Meyve ve Sebze Endüstrisinde Kullanımı

Ozonlu su, mikrobiyal yükü azaltması nedeniyle meyve ve sebzelerin raf ömrünü uzatmak amacı ile başarı ile kullanılmaktadır. Nitekim ozonun *Yersinia enterocolitica*, *Salmonella typhimurium*, *Staphylococcus aureus*, *L. monocytogenes* ve *E. coli* O157:H7 gibi patojenleri inhibe ettiğı bildirilmektedir (Beltran ve ark., 2005). 20 dakika süreyle 8 mg/L ozon uygulanan üzümde bakteri, küf ve maya sayısının azaldığı belirlenmiştir (Sarig ve ark., 1996).

Kim ve ark. (1999) doğranmış marulları suya 1.3 mM ozon uygulayarak akış hızı 0.5 L/dakika olacak şekilde yıkamışlardır. Marullar su ile 3 dakika süresince yıkandığında toplam aerobik mezofil bakteri sayısında, 2 log kob/g azalma olduğu bildirilmektedir. Kondo ve ark. (1989) aynı uygulama ile lahanaların toplam bakteri sayısında %90'ın üzerinde bir azalma sağlandığını saptamışlardır. Doğranmış yeşil biberlerin ozonlu suyla yıkanması ile mikrobiyal yükte önemli bir azalma olmadığı, doğranmamış ürünlerde daha iyi sonuçlar alınabileceğı belirtilmektedir (Ketteringham ve ark., 2006).

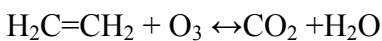
Soğan ve patateslerin 5 gün süresince 8'er saat 0.2 µg/L ozon atmosferinde depolandığı çalışmada oksijen tüketimi, katalaz ve peroksidaz aktivitelerinde ile yüzeydeki mikroorganizma sayısında azalma olduğu aktarılmaktadır (Kuşçu ve Pazır, 2004).

Güçlü bir antimikrobiyal olan ozonun reçellerin duyuşal özelliklerine olan etkisinin incelendiğı bir araştırmada (Polivka ve ark., 2002); 3 gün süreyle 6 saat aralıklarla reçellerin yüzeyine 30 dakika boyunca ozon uygulanmıştır. Her gün reçeller ilk ozon uygulamasından önce karıştırılarak, ozonun farklı yüzeylere uygulanması sağlanmıştır. Ozon uygulamasının reçellerin pH, organik asit ve duyuşal özelliklerini etkilemediğı belirlenmiştir.

Ozon uygulamaları su kalitesi, sıcaklık, pH ve ürünün bileşimi gibi farklı faktörlerden etkilenmektedir (Xu, 1999). *E. coli* O157: H7 ile aşılanan elmalar ozonlu su ile yıkandığında uygulama sıcaklığındaki artışa bağlı olarak ölüm hızının arttığı belirtilmektedir (Achen ve Yousef, 2001).

Yüksek dozda ozon kullanımının gıdaların renk ve lezzet gibi duyuşal özelliklerini olumsuz etkilediğı aktarılmaktadır (Tan ve ark., 2005). Daş ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada ozon gazı konsantrasyonun artmasına bağlı olarak *Salmonella enteritidis*'in inhibisyonu için temas süresinin kısaldığını belirlemişlerdir. Bununla beraber, ozon konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak domateslerin renginin kırmızıdan sarıya döndüğu aktarılmaktadır.

Meyve ve sebzelerin soğukta depolanması sırasında, çok düşük konsantrasyonlarda ozon uygulaması, mikroorganizma inhibisyonunda oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Gıdaların yüzeyindeki mikroorganizma sayısını azaltmak ve böceklere karşı korumak için güçlü bir sanitizer ve fumigasyon ajanı olan ozon, depolama veya gıdanın nakli sırasında gaz olarak uygulanmaktadır. Aşağıda gösterildiğı gibi ozon gazı etilenle reaksiyona girmekte ve meyvelerin olgunlaşma hızı da kontrol altına alınmaktadır (Xu, 1999).



Böğürtlenler 2 °C 'deki depoya 0.3 ppm ozon verilerek depolandığında küf gelişiminin baskılandığı belirlenmiştir (Barth ve ark., 1995). Ozon uygulaması, ilek gibi su ile yıkandığında kolayca zarar gören meyveler için iyi bir seçenektir. ilek, ahududu, üzüm gibi meyvelerin bulunduğu depoya günde birkaç

saat aralıklarla 2-3 ppm düzeyinde ozon verilmesinin meyvelerin raf ömrünü 2 katına çıkardığı saptanmıştır (Xu, 1999). Farklı ambalaj materyalleri ile kaplanan gıdalarda ozonun etkinliği ambalajın geçirgenliğine bağlı olarak değişmektedir. Nitekim, portakalların farklı ambalaj materyalleri ile sarıldığı bir çalışmada, ozonun sadece geçirgenliği yüksek ambalajlarda etkili olduğu belirtilmektedir (Palou ve ark., 2003). Kuru incirlere 5 ve 10 ppm dozlarında ozon gazı uygulaması ile toplam aerobik mezofil, maya/küf sayılarını sırası ile %38 ve %72 oranında azalırken, koliform bakterilerin tamamının inhibe edildiği belirlenmiştir. Bu çalışmayla gerek ulusal gerekse de uluslararası kurullarla yasaklanan metil bromid uygulamasına alternatif bir yöntem geliştirilmiştir (Öztekin ve ark., 2006).

Tablo 3. Ozon ve hipokloritin sudaki kullanımları ile ilgili bazı özelliklerinin karşılaştırması (Smilanick, 2003)

Özellik	Hipoklorit	Ozon
Mikrobiyal etki	Bitki patojenleri ve saprofitler üzerine oldukça etkili. Bazı insan patojenleri ile sporlu protozoalar dirençli	Bitki patojenleri, saprofitler ve sporlu protozoalar üzerine oldukça etkili
Maliyet	Kimyasalın maliyeti düşük. Bazen pH ve konsantrasyon kontrol sistemlerine ihtiyaç duyar, bakım ve enerji maliyeti düşüktür, kullanılan suyun orta kalitede olması yeterlidir	Değişken: Kimyasal maliyeti yok, fakat jeneratörler pahalıdır. Yeniden kullanılan su sistemlerinde filtreye ihtiyaç duyar, bakım ve enerji maliyetleri düşüktür. Yüksek kalitede su kullanılmalıdır
pH'nin etkisi	pH arttıkça etkinliği azalır, özellikle pH'nın 8'in üzerinde olması durumunda pH'nın ayarlanması gerekir. Klorin gazı pH 4 ve altında serbest kalır	Etkisi pH'ya bağlı olarak pek değişmemekle birlikte, pH'nın 8'in üzerinde olması ile bozunması hızlanır
Yan ürünleri	Tri-halo bileşenleri	Aldehit, ketonlar, alkollerin miktarı çok az artar, organik bileşenlerden karboksilik asitler, brominden ise bromat oluşabilir
Sudaki ömrü	Temiz suda saatlerce bozunmadan kalırken, kirli sularda dakikalarla sınırlı olarak bozunmadan kalır	Bozunması temiz suda dakikalarca sürerken, kirli sularda saniyeler sürer
Kullanım oranları	Uygulamaya bağlı olarak 25-600 µg/mL düzeylerinde kullanımına izin verilmektedir	Kullanım miktarı sınırlandırılmamıştır, fakat Henry'nin limit kanununa göre sudaki maksimum ozon dozu 30 ppm (µg/mL 20°C' de)'dir.
Ilık suda kullanımı	Etkinliğini artırırken, bazı buhar çıkışının arttırmaktadır	Ozon bozunumu hızlanır, ozon çözünürlüğü azalır.
Ürün kalitesine etkileri	200 µg/mL veya daha düşük konsantrasyonlarda kullanımında çok az risk söz konusu olmaktadır	Ozonun suya ve düşük konsantrasyonlarında uygulaması halinde turuncgillerde az da olsa bir zararlanma olmakla birlikte daha çok değerlendirmeye ihtiyaç duyulmaktadır
Korozif etkileri	Yüksektir, özellikle demir ve hafif çeliklere zarar verir	Daha yüksektir, özellikle kauçuk, bazı plastikler, sarı metaller, alüminyum, demir, çinko ve hafif çelikleri aşındırır

3.3. Ozonun Et Endüstrisinde Kullanımı

Sığır etleri üzerinde yapılan bir araştırma sonucunda %0.5 düzeyinde veya 2.3 ppm ozon gazı uygulamasının renk ve kokuyu değiştirmeden aerobik mezofil bakterilerin ve patojenlerin sayısını önemli ölçüde azalttığı saptanmıştır. Domuz etlerinde de ozonun bakteriyel aktiviteyi önemli ölçüde baskıladığı belirtilmektedir (Jaksch ve ark., 2004).

Yapılan bir çalışmada sığır kıymaları *E. coli* ve *Salmonella typhimurium* ile inoküle edilerek sonrasında farklı muamelelere tabi tutulmuştur. Birinci gruba %1 ozonlu su muamelesinin ardından %5'lik asetik asit (OA), ikinci gruba %1 ozonlu su ve %0.5'lik cetylpyridinium klorid (OC) uygulanmıştır. Son grupta ise 200 ppm klorin dioksit uygulamasını %10 trisodyum fosfat (CT) uygulaması izlemiştir. Farklı muamelelere tabi tutulan etlerin kıyma haline getirilerek depolandığı çalışmada, OA ve OC uygulamalarının *E. coli*, *S. typhimurium*, koliformlar ve toplam aerobik mezofil bakteri sayısı dahil olmak üzere tüm mikroorganizmaların sayısını azaltırken, CT uygulamasının *S. typhimurium*'u etkilemediği belirlenmiştir (Pohlman ve ark., 2002).

Tavuk göğüslerinin ozonla muamelesinden sonra modifiye atmosferde depolanmasının raf ömrünü uzattığı belirtilmektedir (Al-Haddad ve ark., 2005). Et endüstrisinde kullanılan suların dezenfeksiyonunda ozonun başarı ile kullanıldığı aktarılmaktadır (Diaz ve ark., 2002).

3.4. Ozonun Kuru Gıdalarda Kullanımı

Tahılların depolanmasında depoya ozon gazı uygulanarak böceklerin sebep olduğu zararların önüne geçilebilmektedir. Nitekim 3 gün süresince 50 ppm düzeyinde ozonun depo ortamına verilmesiyle mısır zararlıların %92-100 oranında öldürüldüğü aktarılmaktadır (Kells ve ark., 20001). Bir başka çalışmada ise 50 gün süresince 50 ppm ozona maruz bırakılan mısırların (popcorn) patlama hacmini olumsuz etkilenmediği; soya fasülyesi, buğday ve mısırın amino asit ve yağ asidi kompozisyonunun değişmediği belirtilmektedir. Bu uygulamanın buğday ve mısırın öğütme karakteristiklerini, buğdayın pişirme özelliklerini etkilemediği ve dolayısı ile tüketiciye ulaşacak son ürün kalitesinin son derece iyi olduğu belirlenmiştir (Mendez ve ark., 2003). Akbas ve Ozdemir (2006), yaptıkları çalışmada ise 20°C' de ve %70 nisbi nemde depolanmış fıstıklara aşılardan *E. coli* ve *B. cereus*'un 1.0 ppm' den düşük ozon uygulamasıyla önemli oranda azaldığını belirlemişlerdir.

Tahıl tanesi, tahıl unu, kuru fasülye ve baharatlara 0.5-50 mg/L konsantrasyonları arasında 1-6 saat süresince 5-50°C sıcaklık aralığında ozon uygulanan çalışmada ozonun etkinliği belirlenmiştir. Çalışmada 5 ppm' in altında uygulanan ozonun nadiren lipit oksidasyonuna neden olduğu, konsantrasyonun artmasına bağlı olarak lipit oksidasyonun da arttığı belirtilmektedir. Karabiber, pirinç unu gibi farklı kuru gıdalarda da ozonun başarı ile uygulandığı bildirilmektedir (Kuşçu ve Pazır, 2004). Kuru gıdalardaki mikotoksinlerin parçalanmasında da etkili olan ozonun uygulama dozu üzerine mikotoksin tipinin etkili olduğu belirtilmektedir. Nitekim B₁ ve G₁ aflatoksinlerinin yapısında bulunan C₈-C₉ arasındaki çift bağın ozona karşı duyarlılığı artırırken, B₂ ve G₂'nin yapısında bu çift bağın olmaması degradasyon için çok daha yüksek dozlarda ozon kullanımını gerektirmektedir (Kuşçu ve Pazır, 2004).

3.5. Ozonun Ambalajlarda kullanımı

Ambalaj materyalinin, gıda ile temasta bulunan yüzeyindeki sporları inhibe etmek amacı ile genellikle hidrojen peroksit ve klorin kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit ile ozonun *Bacillus* sp. sporları üzerine etkilerinin incelendiği bir çalışmada, ozonun daha etkili olduğu belirlenmiştir. Nitekim hidrojen peroksitin yaklaşık 10.000'de biri düzeyinde ozon uygulamasının *Bacillus* sporları üzerine daha etkili olduğu saptanmıştır. Ozondan en fazla *B. cereus*, en az ise *B. stearothermophilus*'un etkilendiği belirlenmiştir. Bu nedenle ozon etkinliğinin belirlenmesinde indikatör olarak *B. stearothermophilus*'un kullanılabilmesi aktarılmaktadır (Khadre ve Yousef, 2001).

4. OZONUN MİKROORGANİZMALARA KARŞI ETKİ MEKANİZMASI

Ozonun patojen mikroorganizmaları inhibe ettiği uzun yıllardan beri bilinmektedir (Burleson ve ark., 1975). Ancak inaktivasyon mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Nitekim bazı araştırmacılar patojen mikroorganizmaların inhibisyonunda moleküler ozonun, bazıları ise oluşan serbest radikallerin

etkili olduğu görüşünü savunmaktadır (Hunt ve Marinos, 1997). Moleküler ozon veya hidroksil radikali gibi parçalanma ürünleri nükleik materyali, enzimleri, hücre zarını, sporları ve virüs kapsüllerini okside ederek etkili olmaktadır (Greene ve ark., 1993; Khadre ve ark., 2001; Ketteringham ve ark., 2006). Bu etkinin proteinlerin yapılarında bulunan sülfidril grupları ile amino asitleri okside etmelerinden kaynaklandığı belirtilmektedir. Ayrıca ozonun mikroorganizmaların hücre zarındaki doymamış yağların yapısını bozması sonucunda hücrelerin zarar gördüğü ve bileşenlerin hücre dışına çıkması sonucunda da inaktivasyonun gerçekleştirildiği aktarılmaktadır. Ozon Gram negatif bakterilerin lipopolisakkarit ve lipoprotein tabakalarına zarar vererek, hücre geçirgenliğini etkilemekte ve sonuçta hücrenin ölümüne neden olmaktadır (Greene ve ark., 1993; Daş ve ark., 2006). Ozonun virüslere olan etkilerinin farklı mekanizmalarca belirlendiği düşünülmektedir. Yapılan bir çalışmada ozonlama sonrası faj partiküllerinde kırılmalar olduğu ve buralardan RNA'nın dışarı sızdığı belirlenmiştir (Kuşçu ve Pazır, 2004). Ozonun vejetatif mikroorganizmalar üzerine sporlardan daha etkili olduğu belirtilmektedir (Khadre ve ark., 2001). Nitekim Broadwater ve ark. (1973), *Bacillus cereus* için letal ozon dozunu (LD) 0.12 mg/L; *Escherichia coli* ve *B. megaterium* için 0.19 mg/L olarak belirlerken, *B. cereus* ve *B. megaterium* sporlarının inhibisyonu için 2.29 mg/L ozon olarak saptamışlardır. Kim ve Yousef (2000), bir grup bakterinin ozon direncinin inceledikleri çalışmada en çok direnç gösteren bakterinin *E. coli* O157:H7 olduğu, bunu sırasıyla *Pseudomonas fluorescens*, *Leuconostoc mesenteroides* ve *Listeria monocytogenes*'in izlediği belirlemiştir.

Ozonun mikroorganizmalar üzerine olan etkisi bazı faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Ozon uygulamasının etkinliği mikroorganizma suşuna, kültürün yaşına, mikroorganizma konsantrasyonuna, ortamda ozonla reaksiyona girebilecek maddelerin bulunmasına, ozonun uygulanma şekline ve ozon konsantrasyonuna bağlı olarak değişkenlikler göstermektedir (Kuşçu ve Pazır, 2004).

Sıcaklık, pH gibi faktörler ozonun çözünürlüğü, stabilitesi ve reaktivitesini etkilemektedir. Van't Hoff-Arrhenius'un teorisi mikroorganizmaların dezenfektanın sıcaklığı arttıkça daha çok zarar gördüğünü ileri sürmektedir. Nitekim dezenfektan sıcaklığındaki artışa bağlı olarak mikroorganizmaların yüzeyine daha iyi nüfuz ederek etkili olduğu belirtilmektedir. Ancak sıcaklıktaki artış ozonun çözünürlüğü ve stabilitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmaların bazılarında sıcaklıklar arasında istatistiki olarak fark olmadığı belirlenirken bazılarında fark belirlendiği aktarılmaktadır. Tüm bunlar dikkate alındığında sıcaklığın inhibisyon üzerindeki etkisini tahmin etmek güçleşmektedir. Ortam pH'sının düşük olmasının da ozonun etkinliğini arttırdığı bilinmektedir (Khadre ve ark., 2001).

Ozonun hidrojen peroksit gibi farklı kimyasallar yada UV gibi fiziksel yöntemlerle kombine edildiğinde mikroorganizmalar üzerine olan etkisinin arttığı belirtilmektedir (Kim ve ark., 2003).

5. OZON ZEHİRLENMELERİ

Ozonun okside olan diğer gazlar gibi, yüksek konsantrasyonlarda uzun süre maruz kalınması halinde potansiyel risk oluşturduğu belirtilmektedir (Xu, 1999). Ozon insanların öncelikle solunum yollarını etkilemektedir (Khadre ve ark., 2001). Ozon zehirlenmelerinin semptomları arasında baş ağrısı, halsizlik, gözde ve boğazda yanma hissi, keskin bir tat ve koku hissi ile öksürük yer almaktadır. Kronik semptomları ise baş ağrısı, halsizlik, hafıza kaybı, bronşit ve kas uyarılarında artış olarak gözlenmektedir (Güzel-Seydim ve ark., 2004a). Ozonun düşük konsantrasyonlarda zehirli olmamasına rağmen yüksek konsantrasyonlarda ölüme sebep olduğu bilinmektedir (Khadre ve ark., 2001). 1-2 saat süreyle 0.65 ppm düzeyinde ozona maruz bırakılan köpeklerin solunum hızları artarken, 4-6 hafta süresince 0.2 ppm ozona maruz bırakılan farelerin akciğerlerinin şiştiği belirtilmektedir. 0.2 ppm ve daha yüksek dozlara maruz kalındığında süreye bağlı olarak solunum yollarının zarar gördüğü aktarılmaktadır (Güzel-Seydim ve ark., 2004a). İş yerlerinde uzun sürede maruz kalınabilecek eşik değeri 0.1 ppm 8 saat/gün ve toplam 40 saat/5 iş günü olarak belirlenmiştir (Xu, 1999; Khadre ve ark., 2001; Pala 2001).

Ozonun CO₂, N₂ ve O₂ gibi gazların kullanımından daha güvenli olduğu belirtilmektedir. Bunun nedenleri şöyle sıralanabilir:

- Oksidasyon potansiyeli çok yüksek olduğundan, zayıf oksidasyon ajanlarına kıyasla daha düşük konsantrasyonlarda kullanılır ve temas süresi daha da kısadır.
- Ozon kendiliğinden oksijene parçalandığından depolanamamaktadır. Bu nedenle nispeten düşük konsantrasyonlarda üretilmektedir. Diğer gazlarda olduğu gibi ozonun yüksek konsantrasyonlarda serbest kalması söz konusu olmamaktadır.
- Yarılanma ömrü nispeten kısadır.
- Keskin bir kokuya sahip olduğundan 0.01 ppm konsantrasyonunda dahi hissedilmektedir. Bu nedenle zararlı bir durum ortaya çıkmadan fark edilmektedir.
- Uygulama sonrasında parçalanma ürünü olarak diatomik oksijen oluşmaktadır. Son ürünün çevreye hiçbir zararı olmamaktadır.
- Ozon kanserojen ve mutajen değildir. Yağ dokusunda birikmez ve uzun süren kronik etkileri yoktur (Xu, 1999).

6. SONUÇ

Taze gıdaların üreticiden tüketiciye ulaşana kadar; hasat, depolama, ürüne işleme ve ulaşım gibi çeşitli aşamalarda %30'a kadar önemli bir kısmının bozulduğu belirtilmektedir. Gıdaları korumak amacı ile ısıl işlem, kurutma, radyasyon, ozon uygulamaları gibi farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu uygulamaların hepsinin avantaj ve dezavantajları, ulusal düzenlemeleri ve hepsinden önemlisi halkın kabullenmesi gibi faktörler göz önünde bulundurularak seçilmesi gerekmektedir. Bu anlamda düşük konsantrasyonlarda daha kısa temas süresi ile geniş spektrumda mikroorganizma inhibisyonunu sağlayan ozon uygulamaları gıda endüstrisinde başarı ile uygulanabilecektir. Geleneksel dezenfektanlara iyi bir alternatif olan ozon üretiminde kullanılan jeneratörlerin, teknolojinin ilerlemesine bağlı olarak küçük ölçekte yer kaplaması, ozonun kalıntı bırakmaması, kanserojen ve mutajen olmaması gibi nedenlerle de gıda endüstrisinde sıkça kullanılacak potansiyel bir dezenfektan olduğu düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

Achen, M., Yousef, A. E., 2001. Efficacy of Ozone against *Escherichia coli* O157:H7 on Apples. *Journal of Food Science*, 66 (9): 1380-1384.

Al-Haddad, K. S. H., Al-Quassemi, R. A. S., Robinson, R. K., 2005. The Use of Gaseous Ozone and Gas Packaging to Control Populations of *Salmonella infantis* and *Pseudomonasaeruginosa* on the Skin of Chicken Portions. *Food Control*, 16: 405-410.

Akbas, M.Y., Ozdemir, M. 2006. Effectiveness of Ozone for inactivation of *Escherichia coli* and *Bacillus cereus* in pistachios. *International Journal of Food Science and Technology*, 2006, 41: 513-519.

Anonim, 2005. <http://ozontek.com/turkish/>

Barth, M. M., Zhou, C., Mercier, J., Payne, F. A., 1995. Ozone Storage Effects on Antocyanin Content and Fungal Growth in Blackberries. *Journal of Food Science*, 60: 1286-1288.

- Beltran, D., Selma, M. V., Tudela, J. A., Gil, M. I., 2005. Effect of Different Sanitizers on Microbial and Sensory Quality of Fresh-Cut Potato Strips Stored Under Modified Atmosphere or Vacuum Packaging. *Postharvest Biology and Technology*, 37: 37-46.
- Broadwater, W. T., Hoehn, R. C., King, P. H., 1973. Sensitivity of Three Selected Bacterial Species to Ozone. *Applied Microbiology*, 26 (3): 391-393.
- Burleson, G. R., Murray, T. M., Pollard, M., 1975. Inactivation of Viruses and Bacteria by Ozone, with and without S. *Applied Microbiology*, 29 (3): 340-344.
- Daş, E., Gürakan, G. C., Bayındırlı, A., 2006. Effect of Controlled Atmosphere Storage, Modified Atmosphere Packaging and Gaseous Ozone Treatment on the Survival of *Salmonella enteritidis* on Cherry Tomatoes. *Food Microbiology*, 23 (5): 430-438.
- Diaz, M. E., Law, S. E., Birt, D. M., 2002. Microbiological Benefits of Removing foam Formed After UV-Enhanced Ozonation of Poultry Processing Chiller Water for Recycling. *Journal of Food Science*, 67 (3): 1036-1042.
- Greene, A. K., Few, B. K., Serafini, J. C., 1993. A Comparison of Ozonation and Chlorination for the Disinfection of Stainless Steel Surfaces. *Journal of Dairy Science*, 76: 3617-3620.
- Guzel-Seydim, Z., Bever Jr., P. I., Greene, A. K., 2004a. Efficacy of Ozone to Reduce Bacterial Populations in the Presence of Food Components. *Food Microbiology*, 21: 475-479.
- Guzel-Seydim, Z., Greene, A. K., Seydim, A. C., 2004b. Use of Ozone in the Food Industry. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 37: 453-460.
- Hunt, N. K., Marinos, B. J., 1997. Kinetics of *Escherichia coli* Inactivation with Ozone. *Water Research*, 31 (6): 138-55-1362.
- Jaksch, D., Margesin, R., Mikoviny, T., Skalny, J. D., Hargunten, E., Schinner, F., Mason, N. J., Mark, T. D., 2004. The Effect of Ozone Treatment on the Microbial Contamination of Pork Meat Measured by Detecting the Emissions Using PTR-MS and by Enumeration of Microorganisms. *International Journal of Mass Spectrometry*, 239: 209-214.
- Karnik, B. S., Davies, S. H., Baumann, M. J., Masten, S. J., 2005. The Effects of Combined Ozonation and Filtration on Disinfection Byproduct Formation. *Water Research*, 39: 2839- 2850.
- Kells, S. A., Mason, L. J., Maier, D. E., Woloshuk, C. P., 2001. Efficacy and Fumigation Characteristics of Ozone in Stored Maize. *Journal of Stored Products Research*, 37: 371-382.
- Khadre, M. A., Yousef, A. E., 2001. Sporicidal Action of Ozone and Hydrogen Peroxide: A Comparative Study. *International Journal of Food Microbiology*, 71: 131-138.
- Khadre, M. A., Yousef, A. E., Kim, J.-G., 2001. Microbiological Aspects of Ozone Applications in Food: A Review. *Journal of Food Science*, 66 (9): 11243-1252.
- Ketteringham, L., Gausseres, R., James, S. J., James, C., 2006. Application of Aqueous Ozon for Treating Pre-Cut Green Peppers (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Food Engineering*, 76(1): 104-111.

- Kim, J. G., Yousef, A. E., Chism, G. W., 1999. Use of Ozone to Inactivate Microorganisms on Lettuce. *Journal of Food Safety*, 19: 17-33.
- Kim, J.-G., Yousef, A. E., 2000. Inactivation Kinetics of Foodborne Spoilage and Pathogenic Bacteria by Ozone. *Journal of Food Science*, 65 (3): 521-528.
- Kim, J.-G., Yousef, A. E., Khadre, M. A., 2003. Ozone and Its Current and Future Application in the Food Industry. *Advances in Food and Nutrition Research*, 45: 167-218.
- Kondo, F., Utoh, K., Rostamibashman, M., 1989. Sterilizing Effect of Ozone Water and Ozone Ice on Various Microorganisms. *Bull. Faculty of Agric. Miyazaki Univ.* 36 (1): 93-98.
- Kuşçu, A., Pazır, F., 2004. Gıda Endüstrisinde Ozon Uygulamaları. *Gıda*, 29 (2): 123-129.
- Langlais, B., Reckhow, D. A., Brink, D. R., 1991. Practical Application of Ozone: Principle and Case Study. In 'Ozone in Water Treatment'. Lewis Publishers. Chelsea, Mich.
- Lehtola, M., J., Miettinen, I. T., Vartiainen, T., Myllykangas, T., Martikainen, P. J., 2001. Microbially Available Organic Carbon, Phosphorus, and Microbial Growth in Ozonated Drinking Water. *Water Research*, 35 (7): 1635-1640.
- Mendez, F., Maier, D. E., Mason, L. J., Woloshuk, C. P., 2003. Penetration of Ozone into Columns of Stored Grains and Effects on Chemical Composition and Processing Performance. *Journal of Stored Products Research*, 39: 33-44.
- Nagayoshi, M., Fukuizumi, T., Kitamura, C., Yano, J., Terashita, M., Nishihara, T. 2004. Efficacy of Ozone on Survival and Permeability of Oral Microorganisms. *Oral Microbiology Immunology*, 19: 240-246.
- Öztekin, S., Zorlugenç, B., Kıroğlu Zorlugenç, F., 2006. Effects of Ozone Treatment on Microflora of Dried Figs. *Journal of Food Engineering*, 75 (3): 396-399.
- Pala, M., 2001. Ozone and Ozone Treatment in the Fruit Juice Industry. *Gıda Teknolojisi*, 1:59-65.
- Palou, L., Smilanick, J. L., Crisosto, C. H., Mansour, M., Plaza, P., 2003. Ozone Gas Penetration and Control of the Sporulation of *Penicillium digitatum* and *Penicillium italicum* within Commercial Packages of Oranges during Cold Storage. *Crop Protection*, 22: 1131-1134.
- Pohlman, F. W., Stivarius, M. R., McElyea, K. S., Johnson, Z. B., Johnson, M. G., 2002. The Effects of Ozone, Chlorine Dioxide, Cetylpyridinium Chloride and Trisodium Phosphate as Multiple Antimicrobial Interventions on Microbiological, Instrumental Color, and Sensory Color and Odor Characteristics of Ground Beef. *Meat Science*, 61: 307-313.
- Polivka, L., Fendrich, E., Skarka, B., 2002. Influence of Ozone on Properties of Jams. *Czech J. Food Sci.*, 20 (3): 113-115.
- Rice, R. G., Robson, C. M., Miller, G. W., Hill, A. G., 1981. Uses of Ozone in Drinking Water Treatment. *Journal of the American Water Works Association*, 73(1): 44-57.
- Rice, R. G., 1999. Ozone in United States of America State-of-the-art. *Ozone Science & Engineering*, 21 (2): 99-118.

Sarig, P., Zahavi, T., Zutkhi, Y., Yannai, S., Lisker, N., Ben-Arie, R., 1996. Ozon EforControl of Post Harvest Decay of Table Grapes Caused by *Rhizopus stolonifer*. Physiological and molecular plant pathology, 48: 403-415.

Smilanick, J. L., 2003. Use of Ozone in Storage and Packing Facilities. Washington Tree Fruit Postharvest Conference, December 2nd and 3rd, Wenatchee, WA.

Tan, B. K., Watson, I. A., Patron, R., Peden, I., 2005. A Real-Time Monitoring and Detection Instrument for Analysis of the Effects of O₃ on Bioluminescent *Escherichia coli* on AgarSurfaces-Potential Applications of the Food Industry. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 6: 183-188.

Xu, L., 1999. Use of Ozone to Improve the Safety of Fresh Fruits and Vegetables. Food Technology, 53 (10): 58-63.

White, C.H., Gough, R.H., McGregoa, J.U., Vickroy, V.V. 1991. Ozonation Effect on Taste in Water Packaged in High Density Polyethylene Bottles. Journal of Dairy Science, 7496-7499.