

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

128558

OZON UYGULAMASIYLA PATULİN GİDERİLMESİ

Kimya Mühendisi İlker AKGÜL

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İ.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet PALA

M. Pala

Belma Özbek

*Prof. Dr. Hüseyin Afsar
Doç. Dr. Belma Özbek*

İSTANBUL, 2001

128558

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİL LİSTESİ.....	iii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	iv
ÖNSÖZ.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. OZON.....	3
2.1 Ozonun Analitik Kimyası ve Özellikleri.....	4
2.1.1 Fiziksel Özellikleri.....	4
2.1.2 Kimyasal Özellikleri.....	6
2.2 Ozon Üretimi.....	8
2.3 Kullanım Alanları.....	10
2.3.1 Su Arıtımında Ozon Uygulamaları.....	11
2.3.2 Gıda Sanayiinde Ozon Uygulamaları.....	13
3. ELMA SUYU ÜRETİMİ.....	15
4. PATULİN.....	20
4.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	20
4.1.1 Fiziksel Özellikleri.....	20
4.1.2 Kimyasal Özellikleri.....	21
4.2 Biyosentez.....	23
4.3 Toksik Etkileri.....	23
4.4 Elma ve Elma Ürünlerinde Patulin Mevcudiyeti.....	25
4.5 Aflatoksin ve Patulin Detoksifikasyonunda Ozon Kullanımı.....	26
5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	28
5.1 Materyal ve Yöntemler.....	28
5.1.1 Materyaller.....	28
5.1.2 Yöntemler.....	28
5.1.2.1 Ozon Jeneratörünün Kalibrasyonu.....	28
5.1.2.2 HPLC İle Patulin Analizi.....	30
5.1.2.3 Patulin Giderilmesi Deneyleri.....	31
5.1.2.4 Uygulamalar.....	35
6. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME.....	36
KAYNAKLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ.....	38

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Ozonun rözenans yapısı.....	4
Şekil 2.2 Ozonun geometrisi ve bağ yapısı.....	5
Şekil 2.3 Corona deşarj sisteminin şeması.....	10
Şekil 2.4 Bir soğutma kulesi için ozon uygulama sistemi.....	12
Şekil 3.1 Yumuşak ekirdekli meyvelerden meyve suyu üretimi akım şeması.....	17
Şekil 3.2 Türkiye'nin meyve suyu ve konsantresi ihracatı gerçekleştirdiği başlıca ülkeler ve toplam ihracattan aldıkları pay.....	20
Şekil 4.1 Patulinin kimyasal yapısı.....	22
Şekil 4.2 Aflatoksinlerin kimyasal yapıları.....	23
Şekil 4.3 Patulinin biyosentezi.....	24
Şekil 4.4 Ozon arıtımından sonra kırmızı biberde aflatoksin B ₁	28
Şekil 5.1 Ozon jeneratörünün ozon üretim kapasitesi.....	30
Şekil 5.2 Deney d�zenegiinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 5.3 67,68 mg/saat'lik ozon debisinde temas süresi ile patulin miktarı.....	33
Şekil 5.4 34,56 mg/saat'lik ozon debisinde temas süresi ile patulin miktarı.....	34

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Sudaki ozon çözünürlüğü.....	6
Çizelge 2.2 Ozonun bağıl oksidasyon potansiyelleri.....	7
Çizelge 3.1 Türkiye'nin meyve suyu, püre ve konsantre üretimi.....	16
Çizelge 3.2 Türkiye'deki meyve suyu ve nektarı tüketimi.....	18
Çizelge 3.3 Türkiye'nin elma suyu ve konsantresi ihracatı.....	18
Çizelge 3.4 Türkiye'de elma üretimi.....	19
Çizelge 4.1 Aflatoksinlerin kimyasal yapıları.....	23
Çizelge 4.2 Fare, sıçan ve tavuklardaki patulin değerleri....	25
Çizelge 5.1 Ozon jeneratörünün ozon üretme kapasitesi.....	30
Çizelge 5.2 67,68 mg/saat'lik ozon debisinde temas süresi ile patulin miktarı.....	33
Çizelge 5.3 34,56 mg/saat'lik ozon debisinde temas süresi ile patulin miktarı.....	34
Çizelge 5.4 Temas süresi ile elmadaki patulin miktarı.....	36
Çizelge 5.5 Temas süresi ile elmadaki patulin miktarı.....	36

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, gıda sanayiinde yapılmış olan ozon uygulamalarının yanı sıra spesifik olarak elma bünyesinde bulunan patulinin ozonla giderilmesi üzerine deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Elma ve dolayısıyla elma suyunun içeriğinde bulunan patulinin ozonla giderilmesi üzerine yapılan bu ilk çalışmada bana çalışma olanağı sağlayan hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet Pala'ya teşekkür ederim.

Yapılan deneysel çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hüseyin Avşar'a, Sayın Prof. Dr. Şevket Erk'e, bütün deneyler boyunca benimle denemeleri yapan ve fikirlerini paylaşan Dr. İbrahim Doymaz'a, çalışmalar sırasında kullanılan elmaların temini ve yapılan deneylerin analizleriyle çalışmanın tamamlanmasında büyük emekleri olan Merko-Konfrut A.Ş. firmasının değerli yöneticisi Sayın Hüseyin Kefeli, Kalite Kontrol Şefi Sayın Dursun Tutu ve laboratuvar çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Literatür taraması ve tezin yazılması sırasında beni yönlendiren bölümümüzün araştırma görevlilerine ve manevi desteğiyle her zaman yanımda olan Özlem Durmaz'a tabi ki eğitim hayatım boyunca maddi-manevi destekleri için aileme sonsuz teşekkürler.



ÖZET

Her geçen gün gelişen meyve suyu sektörü ve artan elma suyu ihracatı, bu sektörde ürün ve üretim kalitesini geliştirmeyi zorunlu kılmaktadır. Halk sağlığı ve ihracatımız için elma ürünlerinin toksik açıdan güvenli üretimi gerekmektedir. Bu zorunluluk, meyve suyu ihracatçıları yeni yöntem bulmaya yönlendirmiştir.

Bu çalışmada, ozonun yüksek oksidasyon özelliğinden yararlanılarak elmadaki patulin giderilmiştir. Patulin çözeltileri üzerinden değişik ozon debilerinde (34,56 ve 67,68 mg/saat) ve işlem sürelerinde (1, 2, 3, 4 dakika) ozon geçirilmiştir. Patulin çözeltisinde, ozon debisi 34,56 mg/saat ve işlem süresi 3 dakikada patulin miktarı % 100 ve ozon debisi 67,68mg/saat ve işlem süresi 4 dakikada % 92,13 azaltılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Patulin, ozonla arıtma, arıtım, elma, elma suyu üretimi.

ABSTRACT

Developing fruit juice sector day by day and increasing apple juice export make a necessity to improve quality of product and production in this sector. For the public health and exports, apple products must produced safe to include toxic microorganism. This necessity divert the fruit juice's exporters to find new method.

In this study, making use of ozone's high oxidizing property, detoxification of patulin in apple have been obtained. Over the patulin solution, ozone, variable ozone rates (34,56 and 67,68 mg/h) and operation times (1, 2, 3, 4 minutes) have been transmited. The reduction of patulin achieved with patulin solution was 100 % after exposure to 34,56 mg/h of ozone rate is reported patulin levels 92,13 % in patulin solution after treatment for 4 minutes.

Keywords: Patulin, ozone treatment, detoxification, apple, apple juice production.



1.GİRİŞ

Tüm dünyada gıda sanayiinin hızlı gelişimiyle birlikte gıdanın kalite kriterleri ve sağlık açısından tehlike sınırları büyük önem kazanmıştır. Bu yöndeki çalışmalar, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve yasal olarak uyulması gereken parametreler nedeniyle hızlı bir şekilde devam etmektedir.

Teknolojinin her geçen gün daha fazla gelişmesi ile birlikte gıdaların muhafazasıyla ilgili yeni uygulamalar ortaya çıkmaktadır. Ozonun gıda sanayiinde yeni yeni yerini alması ve uygulama alanları göz önüne alındığında bu sektörde büyük önem kazanacağı şüphesizdir.

Ozon, yüksek oksidasyon özelliğinin yanı sıra güçlü bir dezenfektandır. Ozonun oksijene geri dönüşü başka bir proses gerektirmeden kendiliğinden gerçekleştiği için uygulama sonrasında hiçbir kalıntı bırakmaz. Bu özelliğinden dolayı ayrıca bir ozon uzaklaştırması gerektirmediği için ekonomiktir. Böylece ozon; gıda sanayiinde karbondioksit ve klor gibi dezenfektanların yerini almaya adaydır. Yapılan araştırmalar ozonun; bakteri, küf ve mantar gibi kalite üzerine etki eden kanserojen metabolitleri azalttığını ayrıca klor ve karbondioksitten daha iyi bakteri yok edici olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Günümüzde ozon; su teknolojisinde, atık suyun arıtımında bakteri yükünün giderilmesi, renk ve kokunun istenilen düzeylere çekilmesinde etkin olarak kullanılmaktadır.

Gıdaların esas itibarıyla yararlarından önce, insan sağlığına zarar vermemesi gerekmektedir. Elmaların üretim koşulları ve ihracat yada işlenene kadar muhafaza edilmesi sırasında *Penicillium* ve *Aspergillus* cinsi mikotoksin olan patulin içerdiği görülmektedir.

Karaciğer kanserine neden olduğu düşünülen patulinin, bu etkisi nedeniyle giderilmesi hem halk sağlığı açısından hem de üretilen elmaların ihracatı nedeniyle gereklidir. Halen yürürlükte olan gıda yasalarıyla elma içeriğindeki patulin miktarı 50 ppb değeri ile sınırlandırılmış olmasına rağmen bu limitin 25 ppb'ye indirilmesi yönünde önemli baskılar vardır. Ülkemizin, uymakla zorunlu olduğu uluslararası yaptırımlar sonucunda elma içeriğindeki patulin miktarını düşürmediği takdirde bu alanda büyük bir ihracat kaybına maruz kalacağı ortadadır.

Yapılan bilimsel çalışmalar, ozonun aflatoksin ve mikotoksinlerin giderilmesinde etkin olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ayrıca yaptığımız denemelerde ozon, bakteriyel yükün azaltılması sırasında gıdanın renk ve kokusunda bir bozulmaya neden olmadığı için en uygun yöntem olarak düşünölmektedir.

Elma üzerindeki patulinin ozonlama yöntemiyle giderilmesi ve bu kanserojen maddenin detoksifikasyonu üzerine ilk kez yapılan bu çalışmada, ozonun patuline etkisi ortaya konulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerin sonuçları değerlendirilmiş ve tartışılmıştır.



2. OZON

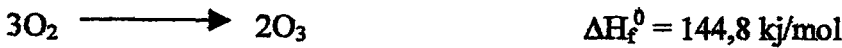
Ozon, seyreltik asidin elektrolizi sırasında anotta oluşan bu kokulu gazı tespit eden Shonbein tarafından 1840 yılında ilk kez keşfedilmiştir.

Ozonun tarihçesine kısaca göz atarsak, aşağıdaki kronolojik sırada gelişme göstermiştir.

- 1840, Chiristian Friedrich Schonbein tarafından keşfedilmiştir.
- 1903-1906, Avrupa'da içme suyu arıtım ünitelerinde kullanılmaya başlanmıştır.
- 1940, Indiana'da içme suyunda koku ve tat kontrolü amacıyla kullanılmıştır.
- 1960'larda ozon ilk kez koagülasyona yardımcı bir ajan ve mikro-çöktürücü olarak kullanılmıştır.
- 1970'lerde ozon, ABD'de içme suyunun kabul edilebilir değerlere erişilmesi amacıyla ünitelere yerleştirilmiştir.
- 1980'lerde ozon, yüzme havuzu gibi yaygın yerlerde kullanılır. Ozon, soğutma sistemleri ve su uygulamaları işlemlerinde ticari oksidasyon ajanı olarak kabul değerlerine erişilir.
- 1990'larda bahsedilen uygulamaların hepsinde kullanılır hale gelmiştir. Bununla beraber ozonun biyolojik, bakteriyel koku giderme ve atık su arıtımında etkili olduğu kanıtlanmıştır. Ozonun en yeni uygulamalarından biri de proses sularının pH ve mineral içeriği stabilizesidir (Anon, 2001).

Ozon (O_3), saf şekli mavi renkli olan ve oksijenin allotropu olan fakat yaygın olarak bulunmayan bir gazdır. Havadaki oksijenden fotokimyasal oluşumun sonucu doğal olarak meydana gelir.

Endotermik ozon oluşumu;



Ozon, termodinamik olarak kararsızdır ve kendiliğinden atomik oksijen vererek moleküler oksijene geri döner. Bu proses geçiş metalleri ve onların oksitlerine yükseltger. Çok düşük konsantrasyonlarda bile zehirleyicidir. $-111,9^\circ\text{C}$ 'de koyu mor bir sıvıya yoğunlaşır ve $192,7^\circ\text{C}$ 'de ise donar.

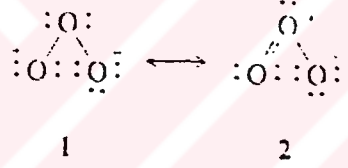
Ozon, organik ve inorganik maddelerle birçok kimyasal reaksiyonda güçlü bir oksidasyon ajanıdır. Bu özelliğinden dolayı ticari olarak atık su dezanfeksiyonunda, su temizleme ve doğal elyaf ağartılmasında kimyasal ayıraç olarak kullanılır (Kirschner, 1991).

2.1 Ozonun Analitik Kimyası ve Özellikleri

2.1.1 Fiziksel Özellikleri

Doğrusal olmayan O–O–O bağ açısı ortalama değeri mikrodalga araştırmalarında 116.5° , elektron kırınımı çalışmalarına göre ise 127° olarak verilir. Spektral veri temelinde bağ uzunluğu hesaplamaları sonucunda bağ uzunluğu 126 pm bulunur.

Elektron yapının analiziyle Şekil 2.1'deki a ve b arasında rözenans olduğu düşünülür (Kirschner, 1991).

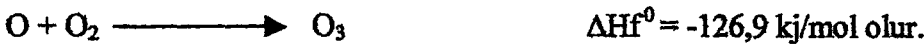


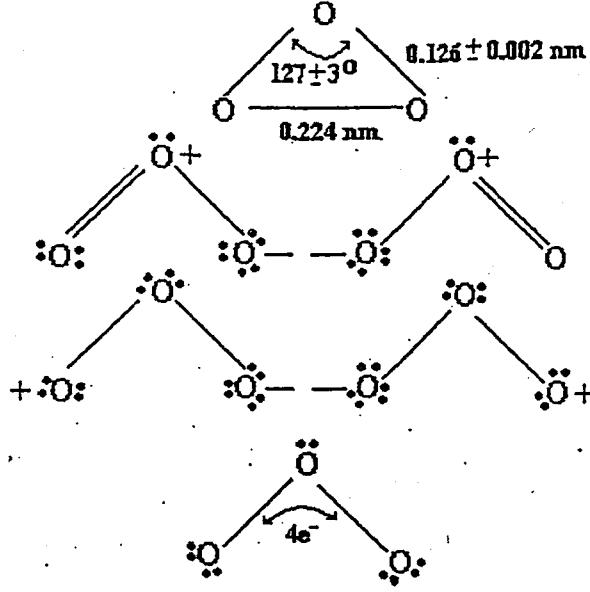
Şekil 2.1 Ozonun rözenans yapısı (Kirschner, 1991)

Ozon; elektrik deşarjı, ultraviyole ışınla veya kimyasal reaksiyonlarla oksijenden oluşturulur. Reaksiyonlar ve entalpi farkları aşağıdaki gibidir:



Bu sonuçlar için gerekli olan sıcaklık 273 K ve 1,013 bardır. Sıcaklığın yükselmesi ile entalpi de yükselir böylece 373 K için;





Şekil 2.2 Ozonun geometrisi ve bağ yapısı (Horwath vd., 1985)

Ozonun erime noktasını hesaplamak için birçok çalışma yapılmıştır. Ozon hidrojenin kaynama noktasında mavi-siyah kristalize olarak donar. İlk önceleri yapılan çalışmalar ozonun donma noktasının hidrojenin kaynama noktasına yakın (21,75 K) sıcaklıkta olduğunu göstermiştir. Gözlemler daha fazla araştırma yapılmaksızın ozonun hidrojenin kaynama noktasında katı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Son ölçümler ise ozonun erime noktasının daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Erime noktasındaki yeni araştırmalar sıvı azot kullanılarak yapılmıştır ve bu araştırmalar sonucunda $80,2 \pm 0,5 \text{ K}$ ve $80,7 \pm 4 \text{ K}$ değeri elde edilmiştir.

Kaynama noktası için hemen hemen aynı değerler, farklı araştırmacılar tarafından bireysel olarak bulunmuştur. Sonuçta $161,3 \pm 3 \text{ K}$ kesin değer kabul edilmiştir.

Ozonun gaz fazdaki yoğunluğu ise ideal gaz kanunu kullanılarak yapılmıştır. Bu 273 K ve 1,013 bar'da $2,1415 \text{ kg/m}^3$ değerini verir (İnan, 1997).

Ozon kararlı veya yarı-kararlı çözelti şeklinde bir çok maddede çözünebilir. Bu kararlılık metal katyonlar ve metal oksitleri bulunması durumunda aynı zamanda sıcaklık ve basınçla etkilenir. Ozonun sudaki çözünürlüğü Çizelge 2.1'de verilmiştir. Ozon çözünürlüğü sıcaklık düşüştüyle artış göstermektedir. Bununla beraber ozon çözünürlüğü artan basınçla birlikte artış göstermektedir (Pala, 2000).

Çizelge 2.1 Sudaki ozon çözünürlüğü (Kirschner, 1991)

Sıcaklık (°C)	O ₃ Çözünürlüğü (kg/m ³)
0	1,09
10	0,78
20	0,57
30	0,40
40	0,27
50	0,19
60	0,14

Çizelge 2.1'de saf sudaki %100 ozonun çözünürlüğü 0-60°C aralığında verilmiştir. Ozonun diğer bazı özellikleri ise aşağıda verilmiştir (Kirschner,1991).

Kritik Sıcaklık	121 °C
Kritik Basınç	5,53 MPa
Kritik Yoğunluk	437 kg/m ³
Kritik Hacim	1,471 x 10 ⁻⁴ m ³ /mol
Yoğunluk, gaz (0 °C, 101 kPa)	2,144 kg/m ³
Yoğunluk sıvı	
-112 °C	1358 kg/m ³
-183 °C	1571 kg/m ³
-195,4 °C	1614 kg/m ³
Isı kapasitesi, sıvı (-183, -145 °C arasında)	1884 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Isı Kapasitesi, gaz	
0 °C	794 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
25 °C	818 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Viskozite, sıvı (-183 °C)	1,57 x 10 ⁻³ Pa.s

2.1.2 Kimyasal Özellikleri

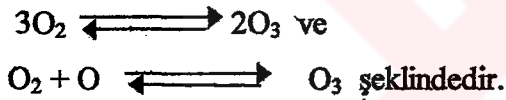
Ozonun kimyasal özellikleri büyük miktarda güçlü elektrofilik niteliği tarafından tayin edilir. Çizelge 2.2'de ozon ile diğer güçlü oksidasyon ajanlarının oksidasyon potansiyelleri karşılaştırılmıştır (Kirschner, 1991).

Çizelge 2.2 Ozonun bağıl oksidasyon potansiyelleri (Kirschner, 1991)

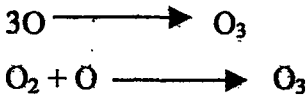
Cins	Oksidasyon potansiyeli, eV
Flor	3,06
Ozon	2,07
Hidrojen Peroksit	1,77
Perhidroksil Radikal	1,70
Hipoklorik Asit	1,49
Klor	1,36

Ozonun güçlü elektrofilik özelliği organik ve inorganik metal fonksiyonlu gruplarla geniş oranda reaksiyona girebilme kabiliyeti verir. Çizelge 2.2'de görülebildiği gibi ozon flordan sonra en güçlü oksidasyon ajanıdır. Büyük oranda ozon reaksiyonları, karbonun çift bağlarına bağlanması şeklinde olur. Bu olaya ozonoliz adı verilir (Pala, 2000).

Ozon oluşumu için iki temel eşitlik;



İlk eşitliğe göre ozon üretimi endotermik prosestir. Bu nedenle ozon ve oksijen arasındaki denge, sıcaklığın yükselmesiyle ozon yönüne kayar, yani ozon konsantrasyonu yükselir. Bu reaksiyon tamamen termaldir. Sıcaklığın yükselmesiyle ayrışan oksijen moleküllerinin miktarı artar ve oksijen atomları oluşur. Bu da;

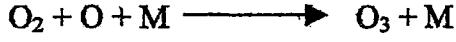
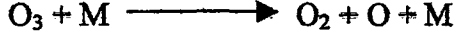


şeklindeki ekzotermik reaksiyonları yükseltir.

Deneylerden elde edilen ve termodinamik eşitlikler ile bulunan değerler arasındaki fark büsbütün yukarıda verilen disasyon nedeniyle değildir. Çünkü ölçümlerde bir takım yanlış küçük konsantrasyon ve yüksek sıcaklık ölçüm hataları da olabilir (Başkı ve Demir, 1997).

Ozonun ısısal oluşumu için 80-500°C aralığında çalışılmıştır ve buna bağlı olarak reaksiyon

mekanizmasına aşağıdaki denklemlerin referansı ile yaklaşılabılır (Kirk ve Othmer, 1980).



M: Taşıyıcı gaz (O_2 , O_3 , N_2 , He vb.)

2.2 Ozon Üretimi

Ozon üretimi için birçok yöntem vardır. Bunların büyük çoğunluğu kararlı oksijen moleküllerini öncelikle kısa ömürlü oksijen atomlarına ayırma esasına dayanır. Bu şekilde elde edilmiş olan aktif oksijen atomları, derhal moleküller oksijenle reaksiyona girerek ozon oluşturur.

Ozon üretim yöntemleri şu şekilde sıralanabilir:

1. Termal yöntem,
2. Elektroliz yöntemi,
3. Radyokimyasal veya kemonükleer yöntem,
4. Kimyasal yöntem,
5. Fotokimyasal yöntem,
6. Corona deşarj yöntemi.

Termal yöntemle 2760°C 'nin üzerindeki sıcaklıkta oksijen termoliz edildikten sonra sıvı oksijen içerisine gönderilir. Aşağıdaki reaksiyon uyarınca ozon oluşur.



Elektroliz yönteminde ise yüksek akım yoğunluğunda sulu çözeltilerin elektrolizi sırasında anotta oksijen yanında ozon oluşur. Elektrolit olarak bazik yada asidik çözeltiler kullanılır (Başkır ve Demir, 1997).

Son zamanlarda ticari amaçlı kullanılabilen hacimlerdeki ozon üretimi bir corona deşarj içinden geçirilen atmosferik oksijen ile yapılır. Bununla beraber küçük miktarlardaki

üretimlerde ise su içinde çözülmüş halde bulunan veya havadaki oksijenin ışınlanması metodu kullanılır. Ozon genellikle ihtiyaç temelinde, ozonun kullanılacak yerine göre üretilir.

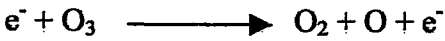
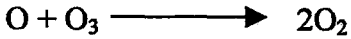
Bir corona deşarj içinde ozon oluşumu için baskın mekanizma olarak oksijen molekülleriyle yüksek enerjili serbest elektronların etkileşmesiyle geçiş oksijen atomlarının oluşması şeklinde düşünülür.



Ozon bundan sonra karışmış oksijen atomları ve oksijen molekülleriyle 2 veya 3 elemanlı çarpışmasıyla sonuçlanır.

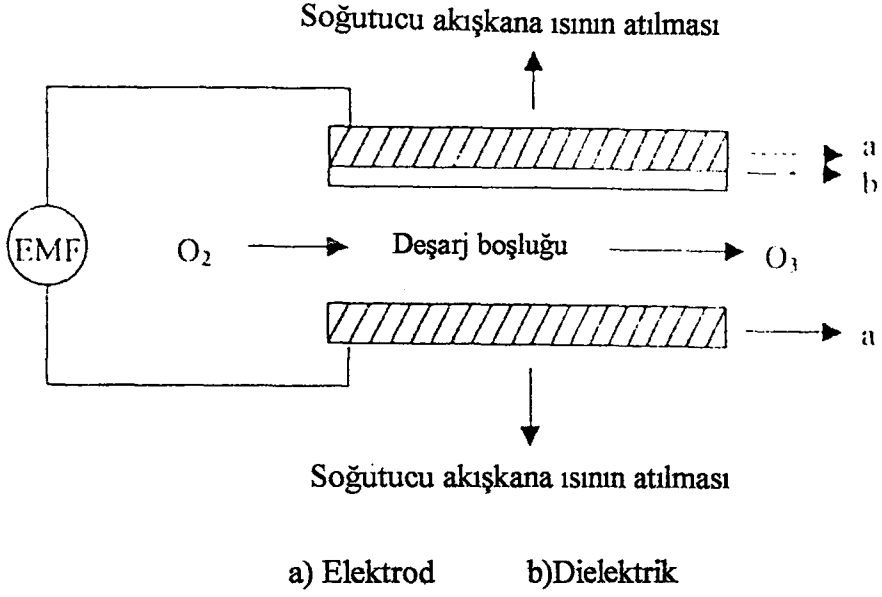


Burada z, azot veya karbondioksit gibi başka bir gaz ajanıdır. Ozon üretimi hızı, besleme gazındaki z konsantrasyonuna bağlı olarak artabilir veya azalabilir. Örneğin, oksijen içindeki azot konsantrasyonu hacimce %0'dan %7'e artırılır. Burada azot oksitlerin oluşumu yerinde uygun olarak ozon üretiminde hafif bir artış gözlenir. Buna ek olarak, ısı ile aktif hale gelen ozonun dekompozisyon reaksiyonlarının ortaya çıkmasıyla birlikte ozon üretimi daha fazla jeneratör soğutma sistemi faktörlerinden etkilenir.



Corona, bir gaz doldurularak ayrılmış açıklıktaki iki elektrod arasındaki düşük akışlı elektriksel deşarjdır. Ozon jeneratörleri, hava yada oksijenin her iki yanında elektronlar bulunan dielektrik şerit üzerinden geçirilmesiyle ozon üretirler.

Verimli operasyon için deşarj boşluğu soğutma araçlarından biri temin edilmiş olmalı ve oksijen yada havanın akış sürekliliği üretilmiş ozonun uzaklaştırılması sırasında deşarj içinden geçirilmelidir. Ayrıca ozon verimi; besleme gazındaki oksijen içeriğine ve corona güç yoğunluğuna bağlıdır. Ortalamada % 1 ozon havada ve % 2 ozon oksijende benzer enerji tüketimiyle oluşur (Pala, 2000).



Şekil 2.3 Corona deşarj sisteminin şeması (Pala, 2000)

2.3 Kullanım Alanları

Ozon uygulamaları, yaygın olarak ozonun güçlü oksidasyon özelliği temelindedir. Bu uygulamalar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- Mikroorganizma deaktivasyonu ve mikrobiyal yükün indirgenmesi,
- Hıfzısıhha ve proses araçları, depolama odaları, konteynır ve tankların sterilizasyonu,
- İstenmeyen tat ve koku geçişini önleme ve uzaklaştırma,
- Hijyenik amaçlı ozon arıtımı,
- Tıpta ozon kullanımı,
- Zararlı maddelerin, zararsız hale getirilmesi.

Laboratuarlarda yapılan testler, ozon uygulamalarıyla belirgin kokuların oldukça düşük seviyelere indirgendiğini göstermiştir. Bu testler; hidrojen sülfid (çürümüş yumurta kokusu), ekşimiş sigara (duman), bozuk idrar ve dimetilen (bozulmuş balık kokusu) kullanılarak yapılmıştır. Bütün bunlar koku seviyesi indirgenmesinde ozonun koku giderme etkisinin iyi olduğunu göstermiştir (Towler, 1999).

Tıpta ozon kullanımının birçok alanı vardır. Antiseptik içeriği, bakteri öldürücü, temizleme ve açık yara etkileri gibi ozonun tıpta görünen birçok etkileri vardır.

Bu çalışmada daha çok ozonun arıtımıyla ilgili detaylı bilgi verilecektir. Ozon aşağıdaki alanlarda kullanılabilir;

- Küf ve bakteri dezenfeksiyonu
- Organiklerin oksidasyonu (fenoller ve deterjanlar)
- Tat ve koku giderme (oksidasyon)
- Renk giderme (oksidasyon)
- Algae giderme (oksidasyon)
- Soğutma kulelerinde suyun arıtımı
- Kaynatılmış su arıtımı
- İçme suyu arıtımı
- Atık su arıtımı
- Çözünmeyen organiklerin mikro çöktürülmesi (oksidasyon)
- Süspansiyon katıların bulanıklığının giderilmesi (oksidasyon)
- Çözünebilir demir ve manganın oksidasyonu

Listede de görülebildiği gibi genelde ozonun güçlü oksidasyon özelliğinden faydalanılır (Pala, 2000).

2.3.1 Su Arıtımında Ozon Uygulamaları

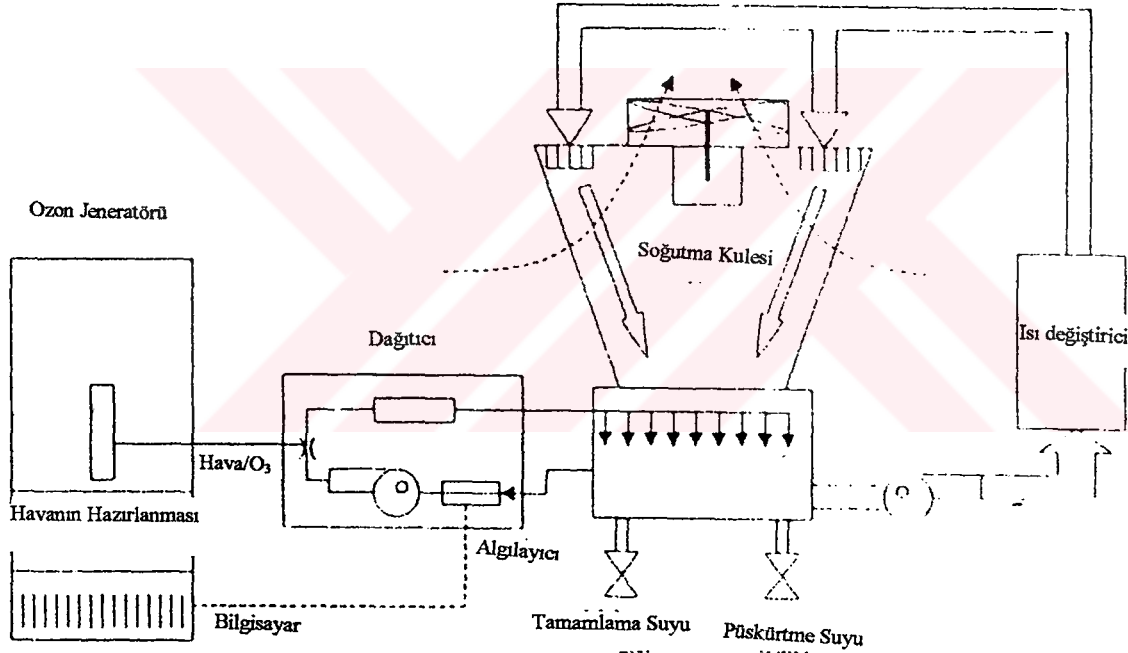
Su, diğer birçok sanayide olduğu gibi meyve suyu sanayisinde de oldukça önemli bir üründür. Su kalitesi istenen özelliklerde olmalıdır. Bunun nedeni su arıtımının gıda sanayisinde oldukça önemli olmasının yanı sıra içme suyu kalitesi açısından da insanların gereksinimleri için büyük önem göstermesidir.

Ozon; bakteri, virüs, inorganik ve organik maddeleri inaktif hale getirmek için oksidasyon işlemine tabi tutar. Ayrıca demir, mangan, sülfid ve nitritleri çözünmez bileşiklere haline getirerek daha sonra uygulanacak filtrasyonda kolayca uzaklaştırılmalarını sağlar.

Ozonun klorla daha büyük avantajları vardır. Klorla aynı özellikleri göstermesinin yanında sadece bakterilerin yok edilmesinde etkili değildir. Bunun ötesinde ozon, sudan koku ve rengi uzaklaştırır aynı zamanda hiçbir atık bırakmadan sudan ayrılır. Suyu uygulama miktarı $1,5 \text{ g/m}^3$ 'tür (Pala, 2000).

Su arıtımında ozon kullanımının birçok avantajları vardır. Bunlar;

- Ozon geniş redoks potansiyeline ve reaktiviteye sahiptir. Su arıtımında kullanılan diğer kimyasallardan daha iyidir. Klorla karşılaştırıldığında reaksiyon hızı daha fazladır.
- Dezenfeksiyon ve sterilizasyon etkisi diğer dezefektanlarınkinden daha iyidir. Etkisi suyun pH ve NH_3 varlığına bağlı değildir. Ozona direnç gösterecek hiçbir bakteri ve virüs yoktur. Klor için durum böyle değildir.
- Suda birçok inorganik ve organik maddeler ozon tarafından oksitlenerek bozundurulur ve bilinen metotlarla uzaklaştırılır.
- Ozon çevre için en uygun ve en saf oksidanttır. Ozonlamada oksijenden başka ürünler oluşmaz (Başkı ve Demir, 1997).



Şekil 2.4 Bir soğutma kulesi için ozon uygulama sistemi (Pala, 2000)

Ozonun soğutma kulesi suyu arıtımında da iyi bir uygulama alanı olduğu görülmüştür. Soğutma kulesi suyunda sürekli olarak hava yoluyla taşınan organik maddeler, bakteri, mantar ve virüs takviyesi ortaya çıkar. Bütün bunlar kule sisteminde tehlike teşkil eder. Soğutma kuleleri için temel arıtım olarak ozon kullanımı etkili bir işlemdir. Ozon biyolojik arıtımda da güçlü rol oynar. Aynı zamanda soğutma kulesine ayrıca kimyasal katkıları kullanılmamasına ihtiyaç duyulmayabilir. Sonuç olarak, enerji kullanımını düşürür ve soğutma kulesi verimini artırır (Pala, 2000).

2.3.2 Gıda Sanayiinde Ozon Uygulamaları

Canlıların sağlığına zarar veren mikroorganizmalar, özellikle bakteri ve virüsler üzerinde ozonun öldürücü etkisi bilinmektedir.

Ozonun ortamında bulunan çeşitli sporları, küfleri ve diğer basit tek hücreli patojenik olmayan mikroorganizmaları hızlı ve etkili imha etkisi mevcuttur. Gıda sanayiinde ve tarımda, diğer alanlarda olduğu gibi, ozonun çeşitli kullanım olanakları bakteri ve mikrop öldürücü özelliğinden dolayı benzer şekilde geliştirilmiştir. Aynı zamanda sadece mikrop öldürücü olmayıp iyi bir spor öldürücüdür.

Meyve ve gıda maddelerinde ozonun fonksiyonu, hücrenin az yada çok yaşam faaliyetini etkilemesi yanında özellikle metabolizma faaliyetini de etkileyerek metabolik ürünlerini inaktif etme özelliğine sahiptir. Aynı zamanda diğer maddelerle de reaksiyona girerek iyi ve kötü kokuları da bozar.

Bu özelliklerinin iyi yönde kullanımı ile ozon geniş bir uygulama alanı bulur. Bakterileri inaktif etmede, sporların azaltılmasında ve kötü kokuların giderilmesinde ozon etkili olduğundan birçok alanda kullanıma çalışmaları vardır. Özellikle laboratuvarlarda, otel odalarında, morglarda, hastanelerde, toplantı salonlarında, soğuk hava depolarında ve frigofrik taşıma araçlarında kullanılabilecek olan ozon jeneratörleri dizayn edilmiştir (Anon, 1996).

Kolay bozulan gıdaların depolanmasında da ozon kullanımı uygun olmaktadır. Çeşitli meyvelerin depolanmasında ozon muamelesinin elverişli olup olmadığı soğuk hava tesislerinde çok daha kapsamlı denemeler ve çalışmalar gerektirmiştir.

Ozonun diğer bir kullanım alanı içme sularıdır. Ozonun içme suyundaki uygulamaları tüm bakteri ve virüs formları sterilize etmek, durulmayı arttırmak, tat, koku ve rengi uzaklaştırmak amacıyla (İnan, 1997).

Ozon kolay bozulan gıdaların soğutulmuş alanlarda depolama ömrünü uzatmada oldukça büyük bir avantaj sağlar. Yatırım ve ekipmanların işletme maliyeti de, soğutma odalarının boyutu ile bağlantılı olarak kabul görecektir derecede ekonomiktir.

Kullanımı, hoş olmayan kokuların ayrılması riskini yada gıdanın korunması için kullanılan diğer antiseptiklerin izlerini yok eder.

Ozonun özellikle düşük sıcaklıklarda, depolama ömrünü uzatma çalışmaları 1909'da Cogne'de soğuk depolama fabrikasında, soğuk odaya bir jeneratör ile birlikte taze hava üfleyen bir boru yerleştirilmesiyle et yüzeyindeki mikrop miktarlarının azaldığının gözlenmesiyle başlamıştır.

Çeşitli meyvelerin depolanmasında ozon muamelesinin elverişli olup olmadığı soğuk depolama fabrikalarında çok daha kapsamlı denemeler ve çalışmalar gerektirmiştir.

Gıda korumasında pratik operasyonlar, yeterli miktarda ozon içeren havanın odaya girerek mikroorganizmaları yok etmesi yoluyla sterilize etme esasına dayanır. Aynı zamanda gerekli yüksek nem içeriği depolama odasının duvarları, paketlenme metal yerleri depolanan gıdanın absorpsiyonları yüzünden ozonun ne oranda bozunacağı tahmin edilebilir (Başkı ve Demir, 1997).

Bugüne kadar yapılan uygulamalardan biri de şeftali, çilek ve salatalığın hasat sonrası kalitesini kontrol etmek amacıyla kullanılmasıdır. Diğer yandan ozon içeren bir ortamda saklanan patateslerin yüzeyindeki patojenik mikropların ozon ile yok edilmesi de başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Başka bir araştırmada, taze sığır etinin 0,15'den 5 mg/m³'e kadar ozonlanmış havaya maruz bırakılarak mikrobiyal yükteki değişimi gözlenmiştir. Pseudomonas spp, Candida Scotti, Thomnidum ve Penicillium spp aşılana sığır etinin yoğunluğu 2 mg/m³ olan ozon uygulamasında Candica Scotti ve Pseudomonas spp miktarında önemli ölçüde azalma gözlenmiştir.

Deniz mahsullerinin ozonize su ile dezenfeksiyonu da oldukça yeni bir uygulamadır. Ozonlu su ile karideste mevcut olan bakteriyel yükün inaktif hale getirilmesi araştırılmıştır. Ozonlu su verimli olarak etin içine geçemediğinden karidese ozonla yapılacak dezenfeksiyon verimli olmamaktadır (İnan, 1997)

3. ELMA SUYU ÜRETİMİ

İyi bir elma suyu, asit şeker dengesi yeterli düzeyde (mayhoş) aromaca zengin ve uygun bir dönemde hasat edilen elmalardan üretilir. Küçük elmalar meyve suyu üretimine daha elverişlidir. Çünkü bunlarda kabuğun ete oranı daha fazladır ve elmalarda kabuk, aroma bileşimlerinin en zengin kaynağıdır. Elmalarda meyve suyu randımanı % 70-80 arasında değişir. Elmalarda, suda çözünmeyen kuru madde % 1,0-3,5, suda çözünen kuru madde % 8-17, toplam şeker % 7-12, toplam asit % 0,2-1,7, pH 3,2-3,5, pektin % 0,6-1,0 kül % 0,3-0,4 arasında değişir.

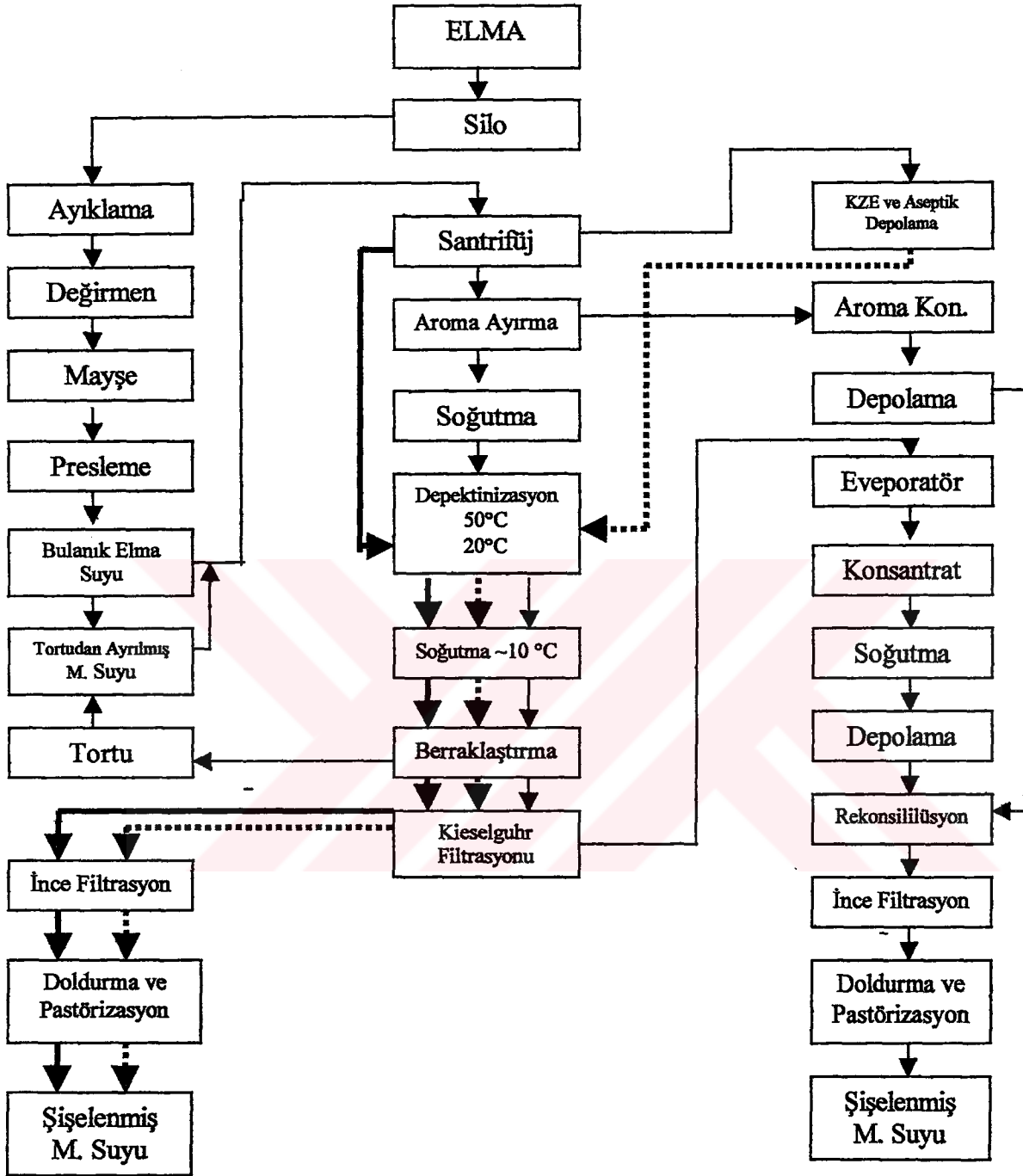
Üretilen elma suyu, Şekil 3.1'de görünen akım şemasındaki düzende işlenerek tüketime sunulur (Cemeroglu, 1982).

Türkiye'de elma suyu dışında tüm meyve suları nektar olarak adlandırılan tipte hazırlanmaktadır. Türkiye'nin meyve suyu üretimi Çizelge 3.1'de verilmiş olup, tabloda berrak meyve suyu konsantresi; elma ve vişne suyu konsantresinden, narenciye suyu konsantresi, portakal suyu konsantresinden meyve püresi ise kayısı ve şeftali püresinden oluşmaktadır. Çizelge 3.1'den de görüldüğü gibi berrak meyve suyu konsantresi üretimi 1988-1992 yılları arasında % 126 oranında artış göstermiştir. Bu artış elma ve vişne suyu konsantresi ihracatındaki artıştan kaynaklanmaktadır.

Meyve suyu ve nektarı üretimi 1988-1992 yılları arasında sürekli artarak 48.000 tondan, 110.000 tona ulaşmıştır. Beş yıllık dönemdeki artış %129'luk üretim artışı ifade etmektedir. Meyve suyu ve nektarı üretim artışı, ihracattaki artıştan ziyade iç tüketimdeki artıştan kaynaklanmıştır. Söz konusu dönemde kişi başına olan iç tüketim 0,8 litreden 2 litreye ulaşmıştır.

Çizelge 3.1 Türkiye'nin meyve suyu, püre ve konsantre üretimi (Ton),
(Hazine ve Dış Ticaret Müsteşarlığı Kaynakları)

ÜRÜN	1988	1989	1990	1991	1992
Berrak meyve suyu konsantresi	15.000	20.000	24.000	31.700	34.000
Narenciye suyu konsantresi	3.800	4.000	2.300	1.600	1.600
Meyve püresi	30.000	30.000	30.000	35.000	40.000
Meyve suyu ve nektarı	48.000	58.000	69.000	80.000	110.000



Şekil 3.1 Yumuşak çekirdekli meyvelerden meyve suyu üretimi akım şeması

(Cemeroğlu, 1982)

Meyve suyu tüketimi ise, Çizelge 3.2'den de görüldüğü gibi, 80 yıllarda görülen düşüşe rağmen 90 yıllarda tekrar artış göstermiş ve 1997 yılında kişi başına 3,9 litreye kadar ulaşmıştır.

Çizelge 3.2 Türkiye'deki meyve suyu ve nektarı tüketimi (Ekşi, 1998)

Meyve suyu	1985 (%)	1990 (%)	1995 (%)
Vişne nektarı	45,7	48,0	33,0
Şeftali nektarı	25,5	25,9	31,0
Kayısı nektarı	18,3	17,4	24,0
Portakal suyu/nektar	3,90	5,20	9,0
Diğer	3,60	3,50	8,0

Türkiye'nin meyve suyu ve konsantresi ihracatının 1970 yılında sembolik bir rakam olan altı ton ile başladığını ve günümüze dek hızlı bir gelişme gösterdiğini söylemek mümkündür. 1998 yılı itibariyle Türkiye'nin meyve suyu ve konsantresi ihracatı 66.957 ton ve 48.088.000 ABD doları değerine ulaşmıştır. İhracat miktar ve değeri bir önceki yıl 34.467 ton ve 36.207.000 ABD doları olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 3.3 Türkiye'nin elma suyu ve konsantresi ihracatı
(Hazine ve Dış Ticaret Müsteşarlığı Kaynakları)

Yıl	Miktar (ton)	Değer (milyon \$)
1995	30.153	54.003
1996	52.969	67.116
1997	34.467	36.207
1998	66.957	48.088

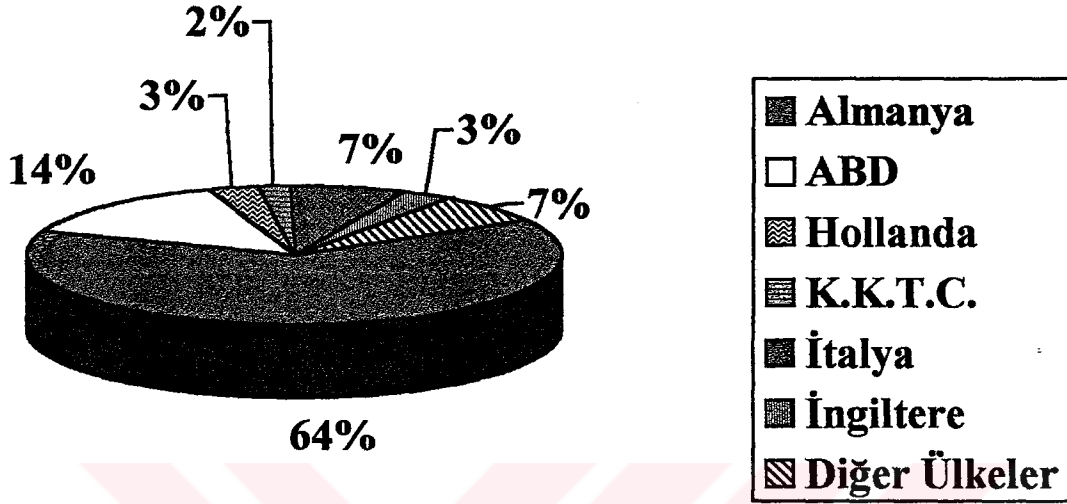
Çizelge 3.3'den de anlaşılacağı gibi meyve suyu ve konsantresi ihracatı 1995-1998 yılları arasında miktar olarak sürekli artış göstermiştir. İhracat 1995-1998 yılları arasında miktar olarak % 122 değer olarak ise dalgalanma göstermiştir.

Çizelge 3.4'den açık şekilde görülebildiği gibi Türkiye'de elma üretimi ortalama 2-2,5 milyon ton olup, son yıllarda en önemli ihracat kalemini meydana getiren elma suyu; 1990, 1991, 1992 ve 1993 yıllarında toplam meyve suyu ihracatının miktar olarak % 83, % 87, % 93 ve % 94' ünü değer olarak da % 66, % 74, %90 ve % 93'ünü oluşturmuştur.

Çizelge 3.4 Türkiye’de elma üretimi (Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Kaynakları)

Yıl	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001 (tahmini)
Üretim (milyon ton)	2.1	2.2	2.55	2.45	2.5	2.4	2.4

En büyük ihracat kalemi olan elma suyu, başta Almanya olmak üzere Belçika ve Lüksemburg, ABD, Danimarka, Fransa, Hollanda, İngiltere, İsviçre, İtalya, Japonya, Kanada ve Suudi Arabistan gibi çeşitli ülkelere ihraç edilmektedir. Japonya 1989 yılı öncesinde meyve sularımız için bir Pazar değildi, ancak bu tarihten sonra başta elma suyu olmak üzere meyve sularımız Japon pazarına girmeye başlamıştır (Hazine ve Dış ticaret Müsteşarlığı Kaynakları).



Şekil 3.2 Türkiye'nin meyve suyu ve konsantresi ihracatı gerçekleştirdiği başlıca ülkeler ve toplam ihracattan aldıkları pay (Hazine ve Dış Ticaret Müsteşarlığı Kaynakları)

4. PATULİN

Genel olarak patulin adıyla bilinen antibiyotik ve mikotoksin, ilk olarak 1942 yılında Chain ve arkadaşları tarafından ayrıştırıldı (Wyllie ve Morehouse, 1977)

Patulin, *Penicilium claviforme*, *P. expansum* (*P. glaucum*), *P. urticae* (*P. patulum*, *Priseofluum*), *Aspergillus clavatus*, *A. giganteus* ve *B. nivea* gibi küf türleri tarafından oluşturulan bir mikotoksindir.

Patulin, 4-Hidroksi-4H-furo(3,2-c)-pir-2-(6H) one olup molekül ağırlığı 154,12'dir. Hayvan denemeleri patulinin etki spektrumunun çok geniş olduğunu, kanserojen, mutajen ve teratojen etki yapabildiğini göstermiştir.

Patulin, yukarıda belirtilen küfler tarafından bazı bitkisel ve hayvansal gıdalarda oluşturulabildiği halde lahanada, turp, kereviz, soğan gibi sebzelerde portakal suyu gibi meyvelerde sentezlenememekte veya stabil halde kalamamaktadır. Araştırmacılar bu ürünlerde bulunan -SH gruplarının patulin sentezini etkilediği ve stabilitesini bozduğunu ileri sürmektedirler. Yine aynı nedenle sucuk, salam gibi et ürünlerinde oluşan patulin bir süre sonra stabilitesini kaybetmektedir.

Belirtilen küfler tarafından bozulmuş meyvelerin meyve suyuna işlenmesi halinde, patulin suda çözüldüğünden bu toksik metabolit meyve suyuna geçebilmektedir. Asidik ortamlarda daha stabil olan patulin ısı ile inaktif hale getirilememektedir. Ancak meyvelerin meyve suyuna işlenmesi sırasında uygulanan ayıklama, yıkama, presleme, durultma ve berraklaştırma veya C vitamini ilavesi gibi işlemler patulinin meyve suyuna geçişini ve stabilitesini etkilemekte ve miktarını azaltmaktadır (Acar ve Arsan, 1988).

4.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

4.1.1 Fiziksel Özellikleri

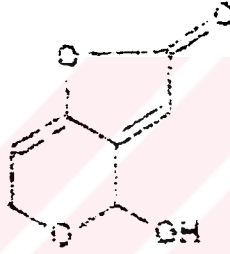
Fiziksel özellikleri spektroskopi içerir. Patulin, renksiz, erime sıcaklığı 110°C olan kristalize bir bileşiktir. Benzenden tekrar kristallendirilebilir. Patulin, suda ve polar organik çözücülerde çözünürken, petrol türevi eterlerde çözünmez. Saflaştırılması, vakum altında 80-100°C'de

sublimasyon tarafından etkilenebilir.

Maksimum morötesi (ultraviyole) absorpsiyonu, alkol içinde 276 nm olarak meydana gelir. Kırmızı ötesi absorpsiyon spektrumu, kloroform çözeltilisinde 3580, 3240, 1782 ve 1755 cm^{-1} pike sahiptir (Wyllie ve Morehouse, 1977).

4.1.2 Kimyasal Özellikleri

Patulinin gerçek yapısı (Şekil 4.1) Woodward ve Singh tarafından önerilmiştir ve bu değer kritik miktarlarla desteklenmiştir. Patulin asetat senteziyle ortaya çıkarılmıştır. Sentezin son basamağında verim sadece %1-2 civarındadır. Asimetrik karbon atomuna rağmen, patulin optik olarak inaktiftir.



Şekil 4.1 Patulinin kimyasal yapısı (Wyllie ve Morehouse, 1977)

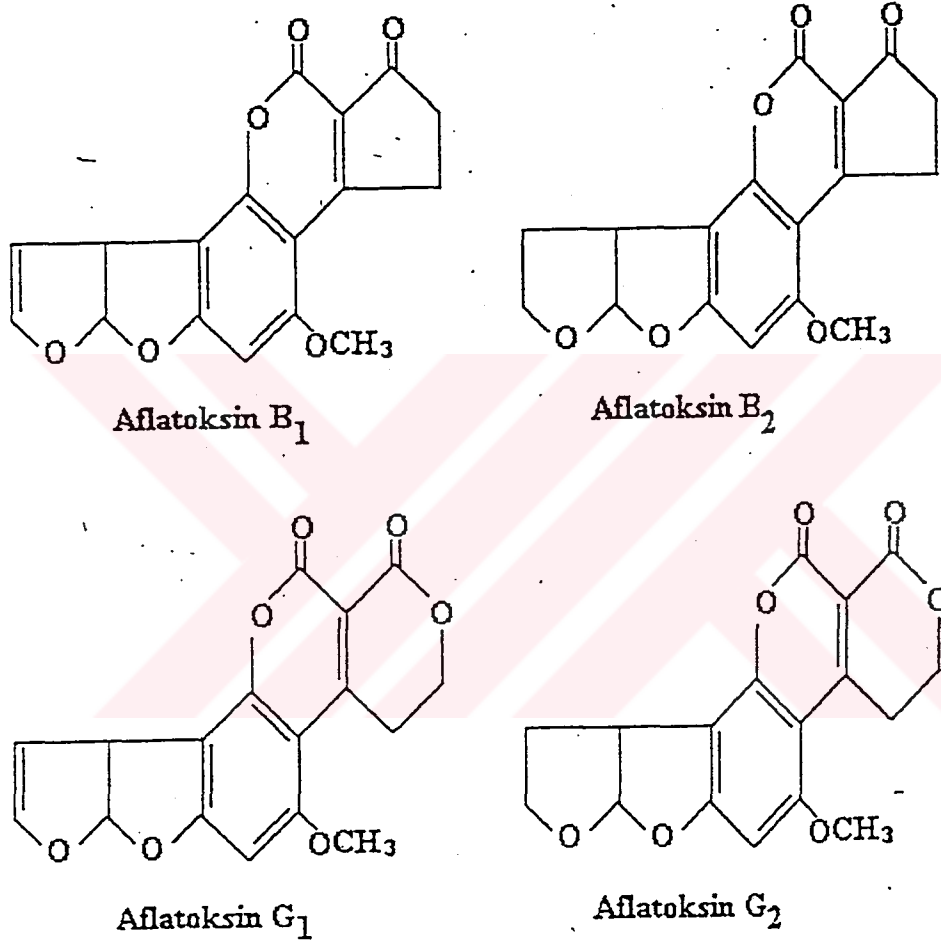
Bu ikincil alkol grubu, bir monoasetat, sinemat ve benzoat şeklinde esterleşmeye geçebilir. Patulinin çeşitli karbonil türevleri, örneğin; fenilhidrazon, semi karbozon ve oksim, bu yarı asetal fonksiyonunda karbonil grup potansiyelinden oluşur. Patulin, sodyumborhidrit ile indirgemedede A. clavatus tarafından üretilen bir mikotoksin olan aseladiyolu oluşturur.

Patulin, alkalın çözeltilerde kararsızdır ve parlak sarı renge dönüşür. Fakat tam asidik durumlarda kararlıdır. Lovett ve Poeler sulu çözeltilerde patulinin ısı parçalanma kriterleri üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda, patulinin pH 5,5'tan pH 3,5'a ısıtıldığı zaman daha kararlı olduğunu bulmuşlardır. Oda sıcaklığında destile su içinde bozunma başlar. Böylece çözeltili sarı ve asidik hale dönüşür (Wyllie ve Morehouse, 1977).

Aflatoksinler, *Aspergillus flavus* ve *Aspergillus parasiticus* cinsi küf mantarlarının bazı türevlerinin sekonder metabolitleri olup UV ışığı altında verdikleri fluoresans renklere göre B₁, B₂, G₁ ve G₂ olmak üzere dört ana gruba ayrılmaktadırlar. Aflatoksin B₁ ve B₂ mavi renkli

fluoresans, G₁ ve G₂ turkuaz fuoresans verir. Bu toksinlerin tümü bifuran parçasına kaynamış fumarin çekirdeği ve altı elemanlı lakton halkası ihtiva eder.

Aflatoksinlerin kimyasal yapısı Şekil 4.2'de ve özelliklerinin birkaçı Çizelge 4.1'de gösterilmiştir (İnan, 1997).



Şekil 4.2 Aflatoksilerin kimyasal yapıları (İnan, 1997)

Çizelge 4.1 Aflatoksinlerin kimyasal özellikleri (İnan, 1997)

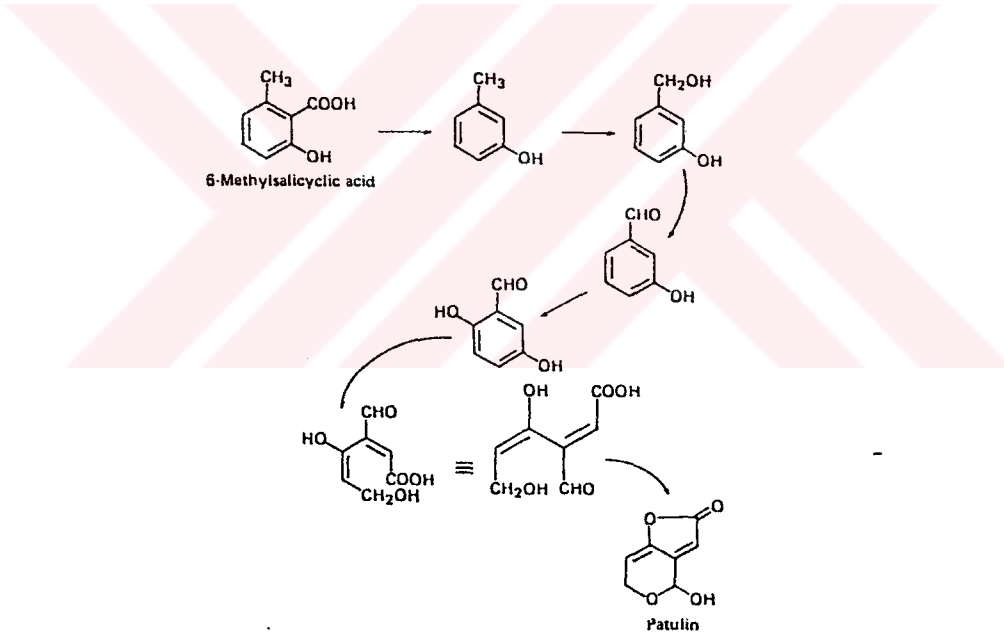
Aflatoksin	Formülü	Molekül ağırlığı	Erime noktası (°C)	Maksimum fluoresans (nm)
B ₁	C ₁₇ H ₁₂ O ₆	312	268 – 269	425
B ₂	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	314	286 – 289	425
G ₁	C ₁₇ H ₁₂ O ₇	328	244 – 246	450
G ₂	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	330	237 – 240	450

4.2 Biyosentez

En yüksek patulin verimi patates deskroz besininde *P. urtica* kültürü olarak elde edildi (Wyllie ve Morehouse, 1977).

Patulin, 4-Hidroksi-4H-furo(3,2-c)-piran-2-(6H)on empirik formülü $C_7H_6O_4$ ve molekül ağırlığı 154'dür. Hemiasetalin buluşuyla Lalau-Keraly vd tarafından daha ileri bir patulin yapısı ortaya konuldu.

Prepatulin kireç varlığında *P. urticae* tarafından üretilen mumsu bileşiğe verilen isimdir. Bu bileşik aromatik fenolik gruplar içermez ve eser miktarda asit varlığında susuz çözeltilerden kristalize halde patuline dönüşür. Bu yapı m-kresol olarak bilinir ve patuline dönüşebilir. Aynı zamanda bunun biyosentez yolunun başlangıcı olarak düşünülebilir (Moreau ve Moss, 1979).



Şekil 4.3 Patulinin biyosentezi (Moreau ve Moss, 1979)

4.3 Toksik Etkileri

Çok sayıda araştırma sonucu hayvanlarda patulinin toksik etkilerini ortaya çıkarmıştır.

1. Farelerde 1 mg yada daha fazla miktarda içsel zehir verilmesi, zehirin tatbik edildiği çoğu hayvanda ölüme neden olur. Ernst tarafından gözlenen, 10 – 15 mg/kg dozun; kediler, fareler ve tavşanlardaki öldürücü etkisi Kinoshita ve Shikata tarafından da doğrulanmıştır.
2. Loshead araştırmaları sonucunda enjeksiyonlamada, 0,1 – 0,2 mg düşük dozun farelerde

ölüme sebep olduğunu bulmuştur. Stanshield bu dozun 0,25 mg'nın yeterli olduğunu ileri sürmektedir.

- 10 µg/ml konsantrasyon varlığında tropikal balıklarda ölüme yol açtığı Katzman tarafından rapor edilmiştir. Patulin konsantrasyonundaki artış ile hayvanlarda kısa zamanda ölüme neden olduğu belirlenmiştir (Moreau ve Moss, 1979).

Çizelge 4.2 Fare, sıçan ve tavuklardaki patulin değerleri (Wyllie ve Morehouse, 1977)

Hayvan cinsi	Veriliş şekli	LD ₅₀ (mg/kg)
Fare	Mide hücrelerine	15, 30, 15
Fare	Damara	25, 15, 6
Fare	Deri altına	15, 8-10
Fare	Ağız	35
Sıçan	Damara	25-50
Sıçan	Deri altına	15, 25
Tavuk	Ağız	170

Özellikle çoğu yiyecekleri *Aspergillus flavus* taşıyan Afrika'nın birçok ülkesinde karaciğer kanserleri sayısı önemli düzeydedir. Mozambik ve Uganda'da yapılan gözlemler endişe verici sonuçlardadır. Örneğin; Mozambik'de ABD'den 58 kat daha sıklıkla karaciğer kanseri hali görülmektedir.

Bu zehirli maddenin insan üzerine etkileri tam olarak bilinmemektedir. Patulin tarafından etkilenen biyolojik sistemlerin çeşitleri ve denemelerin yapıldığı hayvanların tipleri bazı derecelerde bunların toksik etkilerinin insan vücudu üzerinde de konu edilebileceğini düşündürür. Farelere tatbik edilen zehir dozajları eğer insan eşdeğerlerine dönüştürülebilirse; 70 kg bir kişide LD₅₀ ortaya çıkmadan önce 16,400 ppm'lik meyve suyundan 150 litrelik bir hacmi tüketilebilir. Her nasılsa kronik zehir ihtimalleri göz ardı edilmemesi gerekir ve herşeye rağmen patulinin potansiyel sağlık tehlikesi düşünülmalıdır (Forster vd., 1994).

Çürümelerde görülen, okratoksin A ve patulin, JECFA tarafından iki defa gözden geçirilmiştir. Bunlar okratoksin A için vücut ağırlığının her kilogramı için 0,1 mg müsaade edilebilir alımının (PTWI) kabul edilmesi ve patulin için vücut ağırlığının kilogramı başına 0,4 mg maksimum günlük alımının (PMTDI) uygun görülmesi 1995 yılındaki 45. oturumunda tekrar gözden geçirilmiştir. Gözlemlenmemiş tesir seviyeleri (NOELs) ve en

düşük gözlemlenmiş tesir seviyeleri (LOELs)'in tespit edilmesinde ve güvenlik faktörlerini her ikisinin de uygulaması değerlendirilmelerinde geleneksel yaklaşımlar kullanılmıştır.

Besin maddelerinin okratoksin A ve patulin bozulmalarının seviyeleri ve bu bozucuların potansiyel alımları bunların gözden geçirilmesi sırasında komite tarafından düşünülmüştür. Bununla beraber bu bilgi, PTWI yada PMTDI'm altında alındığında kabul edilebilir riskin olmadığı düşünüldüğü için risk değerlendirmesinde integral bir bileşen yoktur.

Komite hayvanlar ve insanlarda aflatoksinlerin kanserojen maddesi üzerine elde edilmiş kalitatif ve kantitatif bilgilerle geniş çalışma aralığında ele alınmıştır. Çürümelere görülen bu bozucuların etkileri, alm tahminleri ve düşünülen etkilerine bağlantılı güçleri, toplam riskleri ve kurumsal standartları örnek popülasyonlarda incelenmiştir.

Aflatoksinlerin en kuvvetli mutajenik ve kanserojen olarak bilinen maddeler arasında olduğu kabul edilmiştir. Test türlerinden, geniş çaplı veriler üzerinde çalışılan hayvan türlerinin çoğunda karaciğer kanserine neden olan güçlü etkisi olduğu ortaya çıkmıştır. Mutajen ile ilgili birçok çalışma, aflatoksin B₁'e maruz kalma ve insanların test türlerinden aflatoksinlere maruz kalmalarının kuvvetli olarak düşük riskli olmasına rağmen, karaciğer kanseri hastalığının artışı ve aflatoksine maruz kalma arasında bir ilişki olduğunu da gösterir.

Komite bu kararları verirken; mutajen ile ilgili veri, laboratuvar hayvanlarındaki çalışmalar ve aflatoksinlerin kanserojen besin bozulmaları gibi muamele edilmesi gerektiği-ve bunların alımların en düşük seviyelere düşürülmesinin gerektiği vb. bilimsel delillerin desteklediği veriler göz önünde bulundurmıştır (Herman ve Walker, 2000).

4.4 Elma ve Elma Ürünlerinde Patulin Mevcudiyeti

Patulin; elma çürüğünde mavi-yeşil küfe neden olan *Aspergillus*, *Byosochlamys* ve *P. expansum* *Penicilium* içeren türler tarafından üretilen özellikle de yayılmış olan mikotoksindir. Patulin üreten küflere rağmen birçok yiyecek çeşitleri ve geniş sıcaklık aralıklarında izole edilmiştir. Sadece elma ürünleri doğal olarak bu toksik madde tarafından bulaşmıştır. Patulin, 5 haftaya kadar depolanan elma sularında göreceli olarak stabil haldedir (Forster vd., 1994).

Patulinin elma suyu, elma ve armutlarda kahverengi çürüklerle, un ve malt besinlerinin içeriğinde yiyeceklerin sayısında ortaya çıktığı bulunmuştur. Her nasılsa yiyeceğin doğasında verilmiş, fabrikasyon prosesleri yada tüketim araştırmalarında birçok besin için, patulin elma suyu haricinde sağlık açısından sorun teşkil edecek durum gözlenmez. Örneğin birçok meyve ve tahılların küflenmiş parçaları, tüketilmesinden daha önce uzaklaştırılır. Patulinin fermentasyonla yok edildiği söylenmiş ve bunun meyve sularından üretilen sirkeler yada alkollü içeceklerde de patuline rastlanmamıştır. Isısal işlemlerin patulin seviyesinde sadece indirgemeye neden olduğu gözlenir. Bu patulin miktarı, elma suyunda pastörizasyon işlemiyle varolmaya devam edecektir (1).

P. expansum çürük elmaların depolanmasının yaygın sonucudur ve doğal çürüklerde patulin üretir. Örneğin, bir çürümüş elmada (240 µg/ml) 17,7 mg patulin bulunur. Böylece patulinli elma suyu kirlenmesi eğer işleme için kullanılmış elmada hiç küfe rastlamasa bile gözlenebilir. Elma suyundaki bu ilk kirlenme 1972 yılında rapor edildi. Ayrıca ticari elma sularında düşük seviyelerde patuline rastlamak mümkündür. Günümüzde bu düşük seviyeleri de tayin edecek daha duyarlı analitik metotlar geliştirilmiştir. Kanada elma suyu örneklerinin 11'inin 5'i dışında 20-120 µg/litre patulin içerir. Bu oran ABD'de 13 örneğin 5'inde 49-309 µg/litre konsantrasyonunda patulin olarak bulunmuştur.

Çürük elmalardan kusurlu dokuların düzeltilmesi meyve suyunda ciddi biçimde patulin miktarını azaltır. Kendinden küflü pişirilmiş yiyeceklerdeki patulin oluşumuna dair raporlar hariç patulinin şüana kadar diğer besinlerde varlığına rastlanmamıştır (Wyllie ve Morehouse, 1977).

4.5 Aflatoksin ve Patulin Detoksifikasyonunda Ozon Kullanımı

Mikotoksin olarak bilinen, küfler ve onların metabolitleri, gıdaların muhafazasında büyük bir problem olarak görülmektedir. En önemli mikotoksinler olan aflatoksin ve patulin ciddi olarak ele alınmaya başlanmıştır.

Halk sağlığı ve farklı gıda ürünlerinin kalite parametreleri nedeniyle birçok ülkede aflatoksin ve patulin içeriği miktarı çeşitli farklı limitlerle sınırlandırılmıştır.

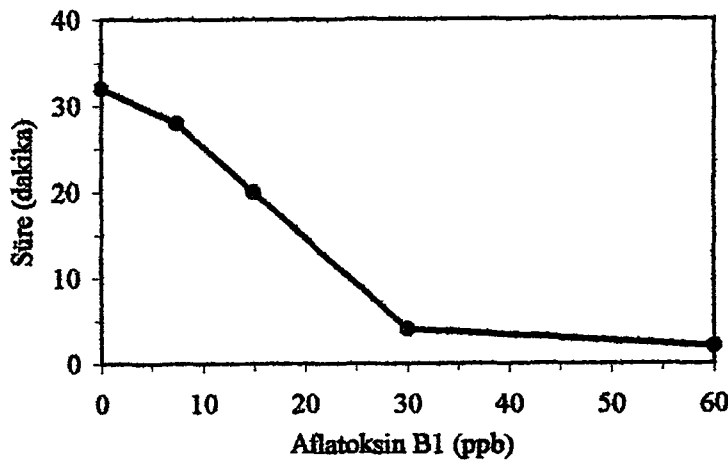
Gıda ürünlerinin zehirli küf içeriğinden korunması prosesine potansiyel tehlikeden kaçınmak amacıyla ekonomik ve rasyonel olarak yaklaşılır. Fakat bu işlem, pratik proses yada depolama koşulları altında her zaman mümkün olmamaktadır. Bununla beraber bu mikotoksinlerin detoksifikasyonu gıda teknolojisinde daha önemli hale gelmektedir. Detoksifikasyonla ilgili, birçok farklı metot üzerine araştırmalar ve çalışmalar yapılmıştır.

Aflatoksin: Aflatoksin B₁ molekülünün fizikokimyasal ve biyokimyasal karakteristikleri düşünülerek iki yönden toksikolojik aktivitesi vardır. Bunun birincisi; furo-furan halkasının 8,9 pozisyonundaki çift bağ ve ikincisi ise lakton halkasıdır.

Maeba vd., ozonla B₁ ve G₁ aflatoksinlerinin parçalanması detoksifikasyonunu kanıtlamışlardır. Aflatoksin B₁ ve G₁ ozona duyarlıdır ve model deneylerde 5 dakika 1.1 mg/l ozon konsantrasyonunda bozundurulmuşlardır (Pala, 2000).

İnan, ozon uygulamasıyla kırmızı biber arıtımını incelemiştir. Araştırmalar sonucunda ozon arıtımı kullanılarak kırmızı biberin aflatoksin miktarının önemli miktarda düşürülebildiği bulunmuştur.

Şekil 4.4'de görülebildiği gibi aflatoksin B₁ konsantrasyonu; kırmızı biberde ozon arıtımı kullanılarak 32 ppb'den 2 ppb'ye düşürülmüştür. Böylece aflatoksin B₁ %93 bozundurulmuştur (İnan, 1997).



Şekil 4.4 Ozon arıtımından sonra kırmızı biberde aflatoksin B₁ (İnan, 1997)

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, öncelikle yapılan denemelerde kullanılmak üzere ozon (O_3) üreten ozon jeneratörünün, ozon üretme kapasitesi ve kalibrasyonu belirlenmiştir. Hazırlanan patulin çözeltileri ve elmalardan, kalibrasyonu yapılmış ozon jeneratörü kullanılarak çeşitli sürelerde ozon geçirilerek denemeler tamamlanmıştır. Ayrıca denemeler farklı ozon miktarlarıyla tekrarlanarak elde edilen sonuçlar, önceki verilerle desteklenmiştir.

5.1 Materyal ve Yöntemler

5.1.1 Materyaller

Yapılan deneysel çalışmalarda Sigma firmasından temin edilen kristalize patulin ([149-29-1] EC No 25-735-5) ve aynı firmanın patulin çözeltisi kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan elmalar Merko-Konfrut firmasından (Çal-Denizli) temin edilmiştir. Patulin çözeltileri hazırlanırken laboratuvar şartlarında elde edilen saf su kullanılmıştır. Denemelerde ozon üretimi için, Opal Su ve Gıda Teknolojileri şirketinin OGS-1 model ozon jeneratöründen yararlanılmıştır. Hava debisi ölçümlerinde ise TESTO 440 Anemometer cihazı kullanılmıştır. Bunun birlikte, ozon jeneratörünün kapasitesinin tayini ve kalibrasyonu işlemlerinde; sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$), sodyum hidroksit (NaOH), potasyum iyodür (KI), asetik asit (CH_3COOH), potasyum permanganat ($KMnO_4$), sülfirik asit (H_2SO_4) ve saf su kullanılmıştır.

5.1.2 Yöntemler

5.1.2.1 Ozon Jeneratörünün Kalibrasyonu

Gerekli reaktifler:

- 0,1 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi,

- Tampon çözelti;

1 N CH_3COOH 'den 73,4 ml ve 0,1 N NaOH'ten ise 50 ml alınıp karıştırılır. Elde edilen bu karışım saf suyla 500 ml'ye tamamlanır.

Deneyin yapılması:

Yıkama şişesi, bir erlende karıştırılan 50 ml tampon çözelti ve 100 ml % 10'luk KI çözeltisi ile doldurulur. Ardından yıkama şişesi ozon jeneratörüne bağlanır, jeneratör çalıştırılarak, yıkama şişesinden 10 dakika süre ile ozon geçirilir. Bu süre sonunda yıkama şişesindeki oluşan iyot çözeltisi bir erlene aktarılır ve hızlı bir şekilde 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon sonunda elde edilen sarfiyat kaydedilir. Ozon miktarı;

$$T = \frac{E.N.S}{1000} \quad (5.1)$$

formülüyle bulunur. Bu formülde;

E: Eşdeğer tartı, gr

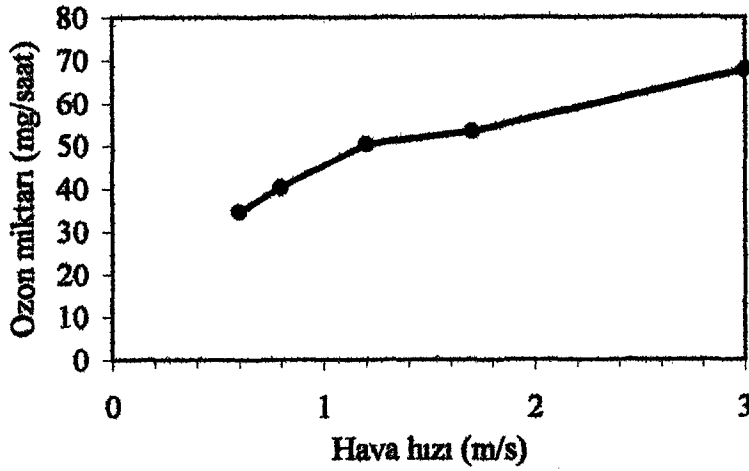
N: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinin normalitesi

S: Sarfiyat, ml

Çizelge 5.1 Ozon jeneratörünün ozon üretim kapasitesi

Hava hızı (m/s)	Hava debisi (m ³ /saat)	Ozon miktarı (mg/saat)
0,6	0,332	34,56
0,8	0,443	40,32
1,2	0,664	50,40
1,7	0,941	53,28
3,0	1,661	67,68

Yapılan deneylerle elde edilen veriler, denklem 5.1 kullanılarak işlem yapılırsa ozon jeneratörünün 10 dakikalık kapasitesi bulunur. Bu sonuçların saate dönüştürülmüş ve mg/saat cinsinden değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 Ozon jeneratörünün ozon üretim kapasitesi

Şekil 5.1'deki grafikten de görüldüğü gibi ozon jeneratörünün ozon üretim kapasitesi, jeneratörün hava hızının artmasıyla beraber artmaktadır. Hava debisi, ozon jeneratörüne ozon üretmek üzere hava besleyen pompanın çizgisel besleme hızının kesit alanı (0,7 cm) ile bulunmaktadır. Jeneratöre beslenen hava miktarının artışıyla, üretilen ozon miktarı doğru orantılı olarak artmaktadır.

5.1.2.2 HPLC ile Patulin Analizi

Analizde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar:

- Kullanılan solventler analitik saflıkta ve su HPLC safliğinde olmalıdır.
- Etil asetat
- Mobil faz: 40ml tetrahidrofon alınarak 1000 ml'ye asetonytril (% 3 v/v) ile tamamlanır.
- Na₂CO₃ çözeltisi: 3 gr Na₂CO₃, 100 ml destile suda çözülür.
- Standart patulin çözeltisi (C₇H₆O₄)
- 16,4 ml seyreltik asetik asit (pH: 4)
- Asetik asit glasiyel
- Ayırma hunisi
- Cam huni
- Pipet (10 ml'lik)
- Balonjoje
- Rotary evaporatör
- HPLC, UV dedektör (272 nm'de ölçüm yapabilen), degazör, pompa

- ODS karşıt fazlı kolon

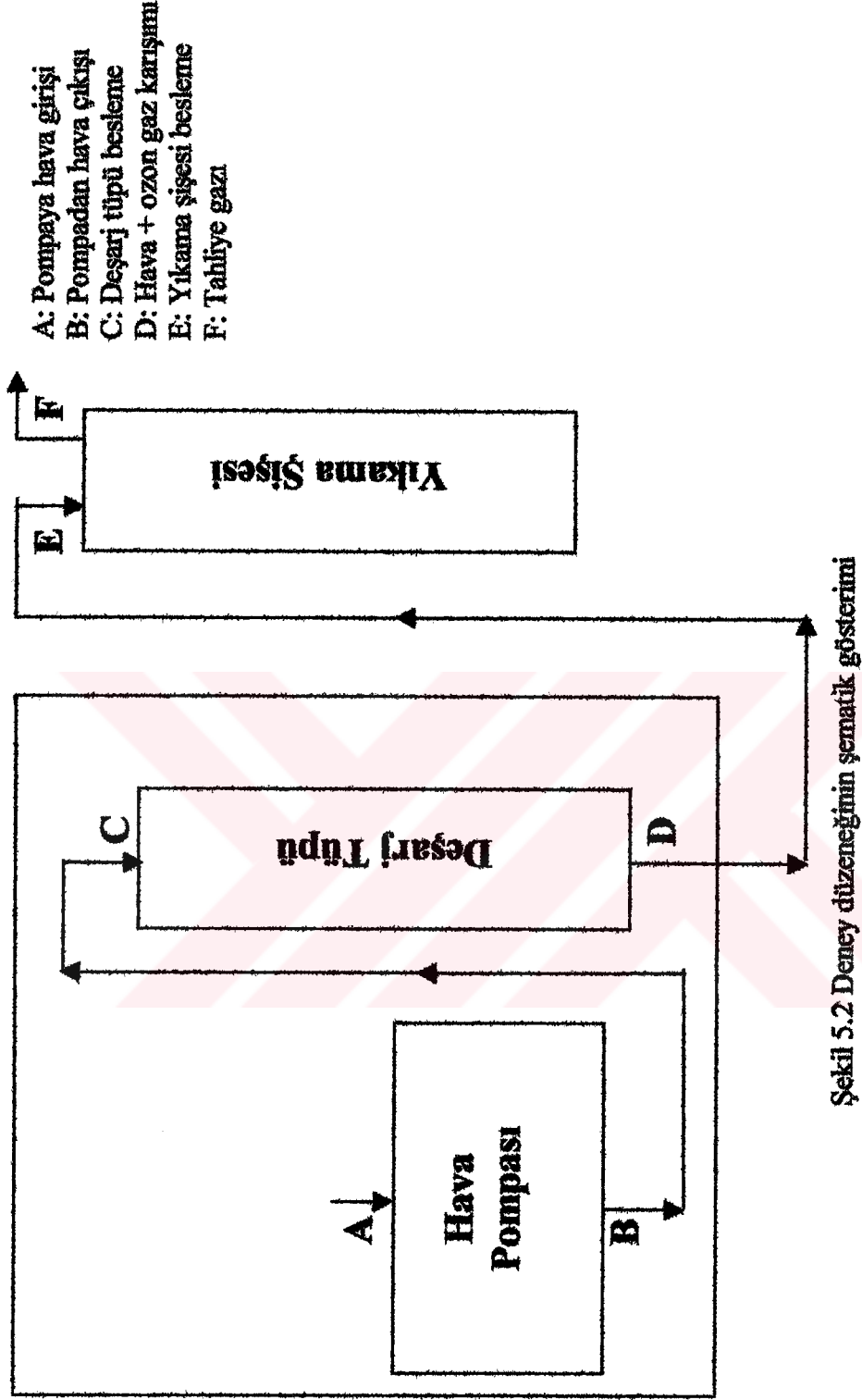
Analizin Yapılışı:

Elma suyu konsantresi, 11,2° brikse ayarlanır ve 20 ml ayırma hunisine alınır. Üzerine 20 ml etil asetat ilave edilerek ekstraksiyona başlanır. Faz ayrımı gerçekleştikten sonra (yaklaşık 1 dak.) alt faz yeni bir ayırma hunisine alınır. Üzerine 20 ml etil asetat ilave edilerek tekrar ekstrakte edilir. Faz ayrımı gerçekleştiğinde alt faz atılır. Birinci ve ikinci aşamadaki etil asetat fazları birleştirilir (yaklaşık 40 ml). Üzerine % 3'lük Na₂CO₃ çözeltisinden 10 ml ilave edilir. Bu aşamanın süresi 1 dakikayı geçmemelidir. Çünkü bazık ortamda patulin stabil değildir. Na₂CO₃'lu aşamadaki alt faz taze 20 ml etil asetat ile tekrar ekstrakte edilir ve ayrılan alt faz atılır. Bütün etil asetat fazları birleştirildikten sonra sodyum sülfat üzerinden süzülür. Rotary evaporatörde etil asetat 1-2 ml kalana kadar evapore edilir. Kalan miktar azot gazı ile uçurulur. Örnekten kalan kalıntı, sistemde kullanılan mobil faz çözeltisinden 2 ml ilave edilerek çözülür. Sisteme en az 20 µl enjekte edilir. Patulin çözeltilerinin analizi için, ekstraksiyon işlemi hariç aynı işlemler tekrarlanarak sonuç alınır.

5.1.2.3 Patulin Giderilmesi Deneyleri

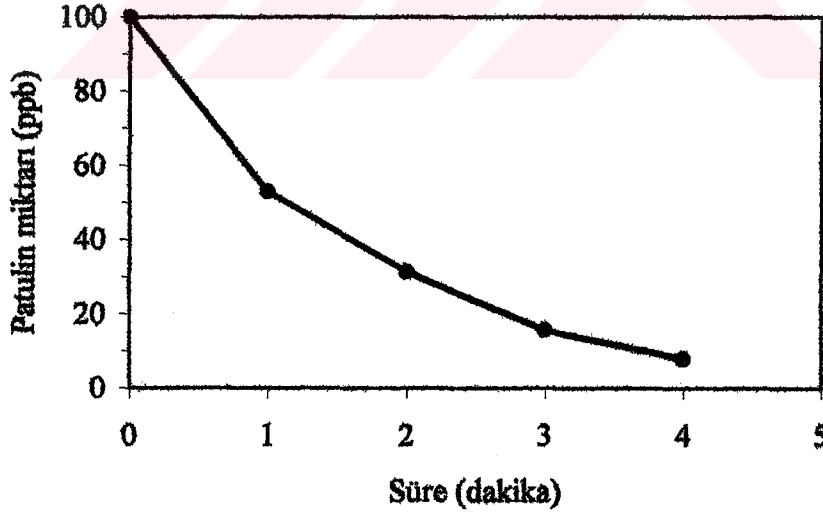
Denemelere başlamadan önce temin edilen kristalize patulin ve patulin çözeltilerinin her ikisinden de saf su kullanılarak 100 ppb'lik numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu numunelerden 100 ml alınarak, yıkama şişesine aktarılmıştır. Daha sonra değişik sürelerde çözeltinin üzerinden ozon geçirilmiştir. Ozonlama işleminin ardından çözeltiler, içerdikleri patulin miktarlarındaki değişimlerin tespit edilmesi için sıkı kapalı şişelere alınmış ve HPLC cihazı ile patulin analizi yapılmıştır.

Denemeler, kalibrasyonu yapılmış olan ozon jeneratörünün tam ve yarı kapasitesinde tekrarlanarak, patulin giderilmesinin ozon debisiyle ilişkisi tespit edilmiştir. Bunun dışında, denemeler, 1-4 dakikalık zaman aralıklarında tekrarlanarak optimum temas süresi tespit edilmeye çalışılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.2 ve 5.3'de ve bu verilerden elde edilen grafikler ise Şekil 5.2 ve 5.3'de verilmiştir.



Çizelge 5.2 67,68 mg/saat'lik ozon debisinde temas süresi ile patulin miktarı

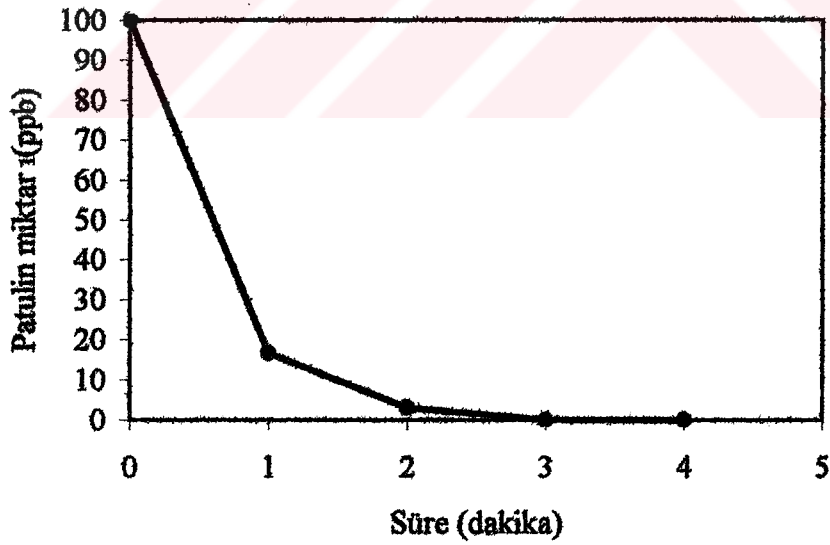
Temas süresi (dakika)	Patulin miktarı (ppb)
0	100,0
1	52,99
2	31,45
3	15,65
4	7,870



Şekil 5.3 67,68 mg/saat'lik ozon debisinde temas süresi ile patulin miktarı

Çizelge 5.3 34.56mg/saat'lik ozon debisinde temas süresi ile patulin miktarı

Temas süresi (dakika)	Patulin miktarı (ppb)
0	100,0
1	16,68
2	3,010
3	0,000
4	0,000



Şekil 5.4 34,56 mg/saat'lik ozon debisinde temas süresi ile patulin miktarı

5.1.2.4 Uygulamalar

Deneylere başlamadan önce temin edilen elmalar, tek düze olmalarının temini amacıyla harmanlanmıştır. Harmanlanan elmalar tartılarak 8 porsiyona ayrıldıktan sonra, 1 porsiyon, preslenip ele geçen elma suyu sıkı kapaklı şişede pastörize edilerek şahit olarak saklanmıştır. Diğer porsiyonlar ise reaktöre doldurulan su içerisinde, ortamdan farklı süreler ile, aynı debide ozon geçirilmiştir. Ozonla işleme sokulmuş elma porsiyonları preslenip, pastörize edilen elma suları sıkı kapaklı şişelerde saklanmıştır. Pastörizasyon işlemi 80-90°C'ye ısıtılmış su banyosunda yapılmıştır. Şahit ve ozonlanmış elmalardan elde edilen elma sularında patulin miktarı analizleri HPLC cihazıyla Merko-Konfrut firması tarafından yapılmıştır. Benzer işlem, farklı zamanda alınan elmalarla değişik süreler kullanılarak tekrarlanmıştır. Analizler sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.4 ve 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Temas süresi ile elmadaki patulin miktarı

Temas süresi (dakika)	Patulin miktarı (ppb)	
	Deneme 1	Deneme 2
0	88,7	16,64
20	0,00	4,60
40	7,50	0,00
60	0,00	0,00

Çizelge 5.5 Temas süresi ile elmadaki patulin miktarı

Temas süre (dakika)	Patulin miktarı (ppb)	
Ozonla doyma yapılmadan	0	539,06
	5	344,42
	10	84,10
	15	24,50
Kazan suyu 10 dak ozonla doymulduktan sonra	2	3,910
	5	30,30*
	8	0,000
	10	4,950
	12	11,98*

* Elma porsiyonlanırken tam bir tek düzelik sağlanamadığı için aykırı sonuç elde edilmiştir.

6. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Elma suyunda önemli sorun olan patulinin, elmaların yıkanması aşamasında ozon uygulaması ile azaltılabildiği yapılan bu çalışma sonucunda saptanmış bulunmaktadır. Bu çalışma sonuçları endüstriyel uygulamalara ışık tutacak düzeydedir.

Çizelge ve grafikler incelendiğinde ilk başta patulin miktarında çok hızlı bir düşüş olduğu, giderek reaksiyon hızının yavaşladığı görülmektedir. Bu gidiş genel kimyasal reaksiyonların davranışına uygun düşmektedir. Çünkü reaksiyon hızı reaktiflerin derişimi ve bir sıcaklık sabitine bağlıdır. Başlangıçta reaktif derişimi en yüksek düzeyde olduğundan ozon ile patulin arasındaki reaksiyon da çok hızlıdır. Reaksiyon tek yönlü olduğundan belirli bir dengeye gelme söz konusu olmayıp patulinin tamamı tükeninceye kadar sürmektedir. Kullanılan analiz yöntemi kesiksiz analize izin vermediğinden ancak belirli süreler sonunda örnek alınarak analiz yapılmıştır. Bu nedenle 0-1 dakika arası tarama olanağı bulunamamış ve kinetik olarak hız hesabı yapılamamıştır. Zaten temel amaçta patulini yok etmek olduğundan reaksiyon hızı üzerinde durulmamıştır.

Grafiklerde dikkat çekici bir durumda ozon debisinin yarıya düşmesi ile patulin miktarının sifira düşme süresinin kısaldığıdır. İlk bakışta mantığa ters gelen bu durumun biraz düşünüldüğünde doğal olduğu görülecektir. Çünkü ozon jeneratöründen çıkan gaz karışımının çok düşük miktarı ozon olup, geriye kalanı azot ve oksijendir. Özellikle azot çok yüksek orandadır. Bilinmektedir ki suda çözülmüş olan bir çok gaz, örneğin oksijen, inert bir gaz geçirilerek çözeltiden uzaklaştırılabilir. Yüksek debide hava verildiğinde çözeltideki ozon derişimi, daha düşük miktarda hava verildiği zamanın altında olacaktır. Reaksiyon ise homojen fazda yani çözeltide gerçekleştiğinden yarı debide patulin giderimi daha hızlı olmaktadır. Bunu kanıtlamanın yolu suyu önce ozonla doyurup sonra bu çözeltiyi patulin çözeltisi ile reaksiyona sokmak olabilir. Sonraki çalışmalarda bu yöntemin de denenmesi etkili sonuç verebilir.

KAYNAKLAR

Anon, (1996), Ozon Industries, Information Bulletin 11: 1-8.

Anon, (2001), Ozonet, Industrial Production Systems

Acar, J. ve Arsan, B. T., (1988), "Meyve Sularında Patulin Stabilitesi Üzerinde Araştırmalar", Hacettepe Üniversitesi, Ankara.

Başkır, H. E. ve Demir, G., (1997), Ozonun Özellikleri ve Gıda Sanayiinde Kullanım Alanları, Lisans Tezi, YTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü.

Cemeroğlu, B., (1982), Meyve Suyu Üretim Teknolojisi, Teknik Basım Sanayi Matbaası, Ankara.

Ekşi, A., (1998), "Türkiye'de Meyve Suyu Tüketimi", Meşrubat Sanayicileri Derneği Dergisi, 16-19.

Forster, G., Kerr, C. ve Franklin, J., (1994), Patulin, Golden Town Apple Products Limited.

Hazine ve Dış Ticaret Müsteşarlığı Kaynakları.

Herman, J. L. ve Walker, R., (2000), "Risk Analysis of Mycotoxins by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives", JECFA.

Horwath, M., Bilitzky, L. ve Hüttner, J., (1985), Ozone, Amsterdam: pp.13-15, 305-311.

Kirk, C. ve Othmer, F., (1980), Encyclopedia of Chemical Technology, 14(2) : 16, 683-689, 703-79.

Kirschner, M. J., (1991), "Ozone", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A18 : 349-357.

Moreau, C. ve Moss, M., (1979), Moulds, Toxins and Food, A Wiley-Interscience Publication, 2 : 129-134, 148-154, 286-319.

Pala, M., (2000), "Ozone and Ozone Treatment in the Fruit Juice Industry", Annal of the 23rd Intern. Fruit Juice Symposium, 7-13 Feb. 2000, Havana-Cuba.

Pala, M. ve İnan, F., (1997), Kırmızı Biberde Aflatoksin Niceliğinin Ozonla Azaltılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Kaynakları.

Towler, J., (1999), Ozone Uses in Odor Control, Pyramid Environmental Techn. Inc., USA.

Wyllie, T. D. ve Morehouse, L. G., (1977), Mycotoxic Fungi, Mycotoxins, Mycotoxicoses An Encyclopedic Handbook, 1: 21-57, 283-329.

İnternet Kaynakları:

1. www.fda.gov

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	22.06.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1991-1994	Fatih Pertevniyal Lisesi
Lisans	1995-1999	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1999-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çalıştığı Kurumlar		
	1997 (2 Ay)	İhlas Kimya Sanayi A.Ş.
	1998 (2 Ay)	

