HR. Ü.Z.F.Dergisi, 2004, 8 (3/4):73-81 J.Agric Fac. HR. U. 2004, 8 (3/4):73-81

SÜT ENDÜSTRİSİNDE DETERJAN ve DEZENFEKTAN KALINTILARININ ÖNEMİ

Cem KARAGÖZLÜ[¶*] **Nural KARAGÖZLÜ**[§]

Geliş Tarihi: 02/ 07/ 2004

ÖZET

Süt endüstrisinde her üretim periyodundan sonra mutlaka temizlik ve dezenfeksiyon işlemi yapılması zorunludur. Özellikle süt üretimde kullanılan alet ve ekipmanların son durulaması ve suyun süzülmesi işlemlerinin yetersiz yapılması durumunda deterjan ve dezenfektan kalıntılarının süt ürünlerine bulaşabilme olasılığı daha da artmaktadır. Bu olasılık da başta üretim proseslerini ve insan sağlığını etkilemektedir. Bu derlemede özellikle süt sanayinde kullanılan deterjanlar ve dezenfektan maddeler ile bunların süte ve süt ürünlerine bulaşması üzerinde durulmuştur. Ayrıca deterjan ve dezenfektanların yaratacağı teknolojik ve sağlık sorunları ile, belirleme yöntemleri anlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Deterjanlar, dezenfektanlar, kalıntı, süt endüstrisi

The IMPORTANCE of DETERGENTS and DISINFECTANTS RESIDUES in DAIRY INDUSTRY

SUMMARY

After every production period, cleaning and disinfectation must be done at dairy industry. When last rinse and strain of water in equipment used in dairy industry are insufficient, the contamination risk of residues of detergent and disinfectant to dairy products will increase. This possibility will effect the production process (product quality) and human health. In this review, detergent and disinfectant used in dairy industry and the contamination of these to milk and dairy product. On the other hand technological and health problems of using detergent and disinfectant and determination methods of these residues are discussed.

Keywords: Detergent, disinfectant, residue, dairy industry.

GİRİŞ

Süt sanayinde ürün kalitesini artıran en önemli faktör bilinçli tasarlanmış ve programlı uygulanan bir hijyen sistemidir. Günümüzde gıda ve süt sanayinde bilinçsizlik ve eğitimsizlikten kaynaklanan yanlış uygulamalar kaliteyi bozabilmekte ve tehlikeli durumlar yaratabilmektedir. Gıda ürünlerinin patojen ve saprofit mikroorganizmalar ile bulaşma riskini azaltmak için üretim sırasında ve sonrasında düzenli olarak temizlik ve dezenfeksiyon işlemi yapılması gereklidir. Bir temizleme prosesi özel gereksinimler doğrultusunda değişmekle birlikte aşağıda sıralanan temel basamaklardan oluşmaktadır (Palmer, 1991; Mrozek, 1994; Orth, 1998; Harper ve Spillan, 2004);

- Mekanik ön temizleme (Ürün kalıntılarının tümünü uzaklaştırmak için).
- Kirlerin büyük bölümünü uzaklaştırmak için su ile ön durulama.
- Deterjan çözeltileri ile temizlik uygulaması.
- Çoğunlukla, bir kemo-termik uygulama ile dezenfeksiyon (Genellikle temizlik işleminde ikisi bir arada uygulanabilmektedir).
- Kimyasalları uzaklaştırmak için temiz içme suyu kalitesinde su ile bir veya daha fazla sayıda durulama işlemi.
- Alet ve ekipmanların yüzeyinden suyun iyice süzülmesi.

Yukarıda belirttiğimiz basamaklardan biri veya birkaçının eksik ya da yetersiz yapılması durumunda, proseste veya son üründe bazı sorunlar ile karşılaşma olasılığı kaçınılmazdır.

[¶] Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Süt Teknolojisi Bölümü, Bornova – İzmir
[§] Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü Muradiye - Manisa
[*]**Sorumlu Yazar:** karagozlu@ ziraat.ege.edu.tr

SÜT ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN DETERJANLAR ve DEZENFEKTANLAR

Temizleme, dezenfeksiyon öncesi uygulanan bir dekontaminasyon yöntemidir. Bu aşamada organik materyal ile mikroorganizmaların % 90'ı giderilebilmektedir. Böylece dezenfektanların daha etkili olmaları sağlanmaktadır. Alkali ve asit karakterdeki temizlik maddeleri, kombine temizleyiciler, deterjan, sabunlar ile solvent içeren temizleyiciler bu amaçla kullanılabilmektedir. Temizlik işlemini takiben uygulanan dezenfeksiyon işleminde esas olarak, sağlığa zararlı olmayacak şekilde kimyasal ve fiziksel yöntemler uygulanarak mikroorganizma sayısını en aza indirmek amaçlanmaktadır (Yücel, 1984; Metin ve Öztürk, 1995; Langsrud *ve ark*., 2003).

Deterjanlar

Alet ve ekipmanların yüzeyinden, gözle görünür büyüklükteki ve kimyasal olarak saptanabilen kir kalıntılarının tamamen uzaklaştırma işlemine temizlik denir. Gıda işletmeleri ve temizliği için gerekli olan bileşikler genellikle spesifik amaçlara hizmet eden kimyasal maddelerin kompleks bir karışımıdır ve genellikle deterjan olarak tanımlanırlar. Temizleme özelliği yüksek olan bu ürünler çoğunlukla farklı maddelerin karışımlarından oluşmuşlardır. Özellikle ticari firmaların ürettiği deterjanlar bu niteliktedir. Süt işletmelerinde kirlerin özellikleri de dikkate alındığında, sabun yeterli olmayıp daha kompleks özelliklere sahip ve kullanımı daha kolay çeşitli kimyasal maddelerden oluşan deterjanlardan yaralanılır. Söz konusu bu deterjanların fonksiyonları ve sınıflandırması özetlenirse (Mannaert, 1979; Akbulut ve Kınık, 1988; Metin ve Öztürk, 1995; Palmer, 1991; Orth 1998; Gaskin ve Meyerholz, 2004; Harper ve Spillian, 2004);

1. Alkali Bileşikler: Güçlü çözücü tozlar olup, çok korozotiftirler, proteinleri etkili şekilde çözme yetenekleri nedeni ile alkali bileşikler temizlik ürünlerinin temel bileşenidir. Uygulanabilirliği pH değeri ve çözeltinin tamponlama kapasitesine bağlıdır. Uzun süreli temaslarda dokularda kalıcı zararlara yol açarlar. Korozyon etkilerini azaltmak için azot oksit/silikon dioksit (N_2O/SiO_2)'i yüksek oranda içeren silikatlar ilave edilebilir. Kullanılan başlıca alkali bileşikleri şöyle sıralayabiliriz; sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), disodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4), trisodyum fosfat (Na_3PO_4), sodyum metasilikat (Na_2SiO_3), sodyum bisilikat ($Na_2Si_2O_5$), sodyum ortosilikat (Na_4SiO_4), potasyum hidroksit (KOH), amonyum hidroksit (NH_4OH).

2. Asit Bileşikler: Bu tip deterjanlar materyallerin yüzeyinde kabuklaşmış kir tabakalarını uzaklaştırmak için kullanılır. Asidik temizleme bileşikleri spesifik tipte bir temizleyici olup genel amaçlı ve etkili bir temizleme bileşiği olarak tanımlanmazlar. Mineral birikintilerinin temizlenmesinde pH değerlerine bağlı olarak etki gösteren maddelerdir. Kullanılan en önemli anorganik ve organik asitler; hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3), sülfirik asit (H_2SO_4), fosforik asit (H_3PO_4), hidroksiasetikasit ($OHCH_2COOH$), formik asit (HCOOH), asetik asit (CH_3COOH), tartarik asit ($COOH(HOOH)_2CHOH$), sitrik asit ($(COOH)CH_2C(OH)(COOH)$), sülfamik asit (NH_2SO_3H), ürenitrat ($CO(NH_2)_2HNO_3$), glukonik asit ($C_5H_6(OH)_5COOH$) dir.

3. Nötral Temizleyiciler (Surfektanlar): Sentetik deterjanlar olarak bilinen surfektanlar ilave edildiği çözeltinin yüzey gerilimini düşürür, partiküllerin ıslanmasını geliştirir ve kir partiküllerinin süspansiye olması ile topaklanmasını sağlar. Özellikle temizlenecek yüzeydeki temizleyici ve sanite edici bileşiklerin taşınmasını kolaylaştırır. Esas fonksiyonları ıslatma ve penetrasyon, emülsifiye etme, topaklanmayı önleme ve süspanse etmedir. pH değerleri 5.0 ile 9.0 arasında değişen farklı yüzey aktif maddeler el, alet ve ekipmanların temizliğinde kullanılmakta, ayrıca bunların yüzeyler üzerinde aşındırıcı etkisi de bulunmamaktadır. Bu ürünlerin sulu çözeltileri kirlerde herhangi bir denatürasyona neden olmaksızın yüzey genişletici bir etkiye sahiptir. Nötral temizleyiciler yapı olarak daha çok katyonik, anyonik ve iyonik olmayan (noniyonik) yapıda maddelerdir. Katyonik surfektanlar daha çok saniter olarak tanımlanmaktadır. Sulu çözelti içerisine pozitif yüklü aktif iyon verirler. Örnek olarak kuarterner amonyum bileşikleri (KAB)'ni verebiliriz. Anyonik surfektanlar çözelti içine negatif yüklü iyonlar veren maddelerdir. Alkali bileşiklerle uyumlu olabilmeleri ve ıslatma etkisi ile temizleme ajanları içinde yaygın olarak kullanılan ıslatma ajanlarıdır. Herhangi bakteriyosidal etkiye sahip değillerdir. sodyum alkil benzen sülfanat, sodyum primer alkil sülfat, Sodyum oksietilen sülfat bu gruba örnek verilebilir. İyonik olmayan surfektanlar herhangi bir aktif iyon vermezler. Bu nedenle hem asit hem de alkali çözeltilerde etkilidirler. Sabun köpüğü üretmekten sorumlu olup, kimi zaman büyük miktarda köpük üretmeleri

drenaj ve lağım sistemleri için sorun oluşturabilmektedir. Alkil fenoller, amidler ve etilen oksit bu grupta yer almaktadır.

4. Şelat Oluşturan Bileşikler: Yüksek sıcaklık ve alkali pH değerlerinin neden olduğu Ca ve Mg bileşiklerinin birikimini önlemek için kalsiyum bağlayan bileşikler yada şelat oluşturma kapasitesine sahip maddeler kullanılmaktadır. Bu etki su sertliğini oluşturan bileşenlerin yeniden aktivitesini etkin bir şekilde azaltmaktadır. Bunlara örnek; tetra sodyum bifosfat ($Na_4P_2O_7$), penta sodyum trifosfat ($Na_5P_3O_{10}$), hekza sodyum tetrafosfat ($Na_6P_4O_{13}$), sodyum hekza metafosfat ($(NaPO_3)_6$), sodyum tartarat ($COONa(CHOH)_2COONa$), glukonik asit ($C_5H_6(OH)_5COOH$), sitrik asit ($COOHCH_2$-$HOCCOOH$-CH_2COOH), etilen diamin tetra asetik asit ($(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$) ve nitrilotriasetik asit ($N(CH_2COOH)_3$)'i verebiliriz.

Yukarıda belirttiğimiz deterjan sınıflandırmasına ilave olarak, bazen özel bir kirin uzaklaştırılması için yüzeye zararlı olan belli özel ajanların kullanımı gerekli olmaktadır. Böylesi durumlarda korozyon inhibitörlerinin kullanılması önerilmektedir. Ayrıca bir temizlik ürününün bütün bileşenleri temizlik prosesinde aktif değillerdir. Bu nedenle toz halindeki temizlik ürünleri inert yapıda, destekleyici maddeler içerebilmektedirler (Palmer, 1991).

Dezenfektanlar

Süt işletmelerinde patojen ve saprofit mikroorganizmaların sayısını azaltmak için temizlik işleminden hemen sonra sanitasyon amacıyla bazı dezenfektan maddelerin kullanılması veya fiziksel sanitasyon tekniklerinin uygulanması gerekir. Bu amaçla termal (buhar, sıcak su) işlemlerden yararlanılacağı gibi radyasyon yoluyla da dezenfeksiyon işlemi gerçekleştirilebilir. Günümüzde gelişen teknolojiler ile birlikte oldukça etkili kimyasal dezenfektanlar gıda ve özellikle süt endüstrisinde kullanılmaktadır. Gıda endüstrisinde kullanılan kimyasal dezenfektanların başlıcaları şunlardır (Metin ve Öztürk, 1995; Orth, 1998, Yüksek *ve ark*, 2001; Gaskin ve Meyerholz, 2004; Harper ve Spillian, 2004);

- Kuaterner Amonyum Bileşikleri
- İyotlu ve klorlu bileşenler (Halojenler)
- Fenol ve türevleri
- Deterjan ve dezenfektan özelliklere sahip amfoterik bileşikler (Biquanidinler)

Optimum koşullarda dezenfektanların 2 dakika içinde etkili olduğu bilinmektedir. Olumsuz koşullar da göz önüne alınırsa, bu temas süresinin 10 dakika olacak şekilde ayarlanması önerilmektedir. Dezenfektanların 21-38°C'ler arasında en yüksek aktiviteyi gösterdiği bilinmektedir. Bu yüzden dezenfektanların günlük olarak hazırlanması ve aktivite tayini yapılması gerekli görülmektedir. Klorlu dezenfektanlar, ucuz ve kullanımı kolay olmasından dolayı geniş kullanım alanı bulmaktadır. Fakat bunların kullanımı gıdalarda renk değişimine neden olduğu ve metallerde korozyon yaptığı için dezavantaj yaratabilmektedir. Bu nedenle temas süresinin 20-30 dakikayı geçmemesi önerilmektedir. İyodoforlar, fosforik asit ile aktivitesi arttığı için birlikte kullanılmaktadır. Klorlu bileşiklere göre organik madde varlığında daha stabil olduğu bilinmektedir. 50-70 ppm serbest iyot çözeltisinin uygun kullanım olduğu bildirilmektedir. 50°C üzerinde ise aktivite kaybı söz konusu olabilmektedir. Son yıllarda biquanidinler, KAB ve amfoterik dezenfektanların kullanımı önem kazanmıştır. Sanitasyondan sonra kontaminasyonu önleme, düşük toksisite gibi özelliklere sahip olduğu ve ayrıca yüzeyleri % 0.5'lik KAB ile bütün bir gece bekletmek sureti ile başarılı sonuçlar alındığı bildirilmektedir. Özellikle Gr (+) bakterilere karşı etkili, *Pseudomonas aereginosa*'ya karşı ise hassasiyetinin az, virüslere inaktif, fakat bazı fungusid (*Candida* ve *Aspergillus*) türlerine ve protozoalara karşı etkili olduğu bilinmektedir Bu bileşikler çoğunlukla taban, döşeme ve ekipman dezenfeksiyonunda kullanılmaktadır. Gıda ile temas eden yüzeylerde kullanımı uygun değildir. Başlıca avantajları arasında ise organik maddelerle reaksiyona girmemeleri, yüksek pH ve sıcakta etkinliklerini gösterebilmeleri, deri ve mukozalarda tahrişe neden olmamaları sayılabilmektedir. KAB bakteri hücre zarını tahrip ederek içeri girmekte ve etkisini göstermektedir. Gıda endüstrisinde yerinde temizlik sistemi (Clean In Place = CIP) ile etkili sanitasyon sağlanmaktadırlar. Çizelge 1'de kimyasal sanite ve dezenfekte edici ajanlar özetlenmiştir (Palmer, 1991; Metin ve Öztürk, 1995; Orth, 1998; Yüksek *ve ark*, 2001).

MEME BAŞI ve DERİ DEZENFEKTANLARI

Deterjan ve dezenfektan kalıntısı teknolojik üretim proseslerinde olduğu gibi işletmeye gelen çiğ sütte de söz konusu olabilir. Bilindiği gibi sütün sağlıklı hayvanın memelerinden sağılması gerekmektedir. Bu nedenle inek memelerinin sağlıklı olması, mastitis gibi meme hastalığı olmaması gerekir.

Çizelge 1. Kimyasal Sanite ve Dezenfekte Edici Ajanlar (Palmer 1991).

Madde	Formülü	Aktif Grup
Klorintrisodyum fosfat	$(Na_3PO_412H_2O)NaOCl$	Klor
1,3-dikloro-5,5-dimetil hidantoin	$C_5H_6Cl_2N_2O_2$	Klor
Sodyum dikloro iso siyanurat	$NaC_3N_3O_3Cl_2$	Klor
Per asetik asit	CH_3COOH	Oksijen
Hidrojen Peroksit	H_2O_2	Oksijen
Benzolalkonium klorür	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2CH_7Cl$	Kuarterner amonyum bileşikleri (KAB)
n. Hekzadesil trimetil amonyum bromit	$[CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3]Br$	Kuarterner amonyum bileşikleri (KAB)
Amfoterik yüzey aktif maddeler	$R(NH)n(CH_2)NCOOH$	Amfoterik maddeler
Asidik yüzey aktif maddeler	RSO_3Na	Düşük pH'da anyonik sürfektanlar

R- değişik zincir uzunluğuna sahip alkil radikalleri

Çizelge 2. Meme ve deri dezenfektanları.

Kimyasal Madde	Formülü
İyodoforlar (serbest iyot açığa çıkaran maddeler)	
Kuaterner amonyum bileşikleri (KAB)	$(R_1, R_2, R_3, R_4, N)^+$ Halojen
Alkil dimetil-benzil amonyum klorür	$C_{12}H_5N(CH_3)_2C_7H_7CL$
Biquanidinler (Klorhekzidinler)	$C_2H_7N_5$
Sodyum hipoklorür	NaOCl
Kloramin B	$C_6H_5ClNO_2SNa$
Kloramin T	$C_7H_7ClNO_2SNa$

Not: R_1,R_2,R_3,R_4 mevcut radikaller

Mastitis önleme yöntemlerinin en önemlilerinden birisi de memeleri dezenfekte etmektir. Meme hijyeni, meme üzerindeki önemli sayıda mikroorganizma içeren kirleri uzaklaştırmak için, memenin sağımdan önce ön temizliğiyle başlar.Daha sonraki aşama olan memenin gerçek dezenfeksiyonu, memenin dezenfektan çözeltisine daldırılmasıyla veya bu çözeltinin püskürtülmesi yolu ile yerine getirilmektedir. Bu yolla meme yüzeyindeki mikrobiyal flora azaltılmakta ve dolayısı ile sürü içindeki bulaşma oranı da düşmektedir. Veterinerlikte ve çiftliklerde yaygın olarak kabul görmüş sınırlı sayıda meme başı ve deri dezenfektanları bulunmaktadır. Bu amaçla seçilmiş bileşiklerin genel bir görünümü Çizelge 2'de verilmiştir (Mannaert, 1979; Bushnell, 1984; Heeschen, 1990; Bell ve Galagher, 2003).

Bu amaçla pratikte daha çok iyodofor çözeltileri gibi aktif iyot içeren preparatlar uygulanmaktadır. Ancak bunun yanında aktif iyot taşıyıcısı olarak noniyonik ajanlar içeren asit preparatları ve gliserol gibi deri koruyucusu dezenfektanlardan da yararlanılmaktadır (Sheldrake *ve ark*. 1980; Gelton *ve ark.* 1986).

SÜT ve SÜT ÜRÜNLERİNE DETERJAN ve DEZENFEKTAN KONTAMİNASYONU KAYNAKLARI

Süt ve ürünlerine deterjanlar ve dezenfektanlar özellikle iyi yapılmayan durulama işleminden sonra bulaşabilmektedir. Bu bulaşma ve kalıntı miktarı aşağıdaki faktörlere bağlı olarak değişmektedir (Palmer, 1991: Metin ve Öztürk, 1995; Maris, 1998; Orth, 1998);

- Durulama işlemi yapılmadan önce alet ekipman yüzeyinde kalan deterjan/ dezenfektanların konsantrasyonu ve miktarı.
- Kullanılan durulama suyunun miktarı.
- Alet-ekipman yüzeyinin yapısı.
- Deterjan-dezenfektanın durulanabilirliği.
- Tesisat çıkışındaki akış yetersizliği.

İyi kullanım koşullarında deterjanlar veya dezenfektan kalıntılarının süt ve süt ürünlerine bulaşması çok düşük miktarlarda olacak ve toplum sağlığına ilişkin herhangi bir risk faktörü oluşturmayacaktır (Orth 1998).

Deterjan ve dezenfektanların ürünlere bulaşmasının esas nedeni yetersiz drenaj koşulları, son durulamanın yetersiz yapılması ve deterjan, dezenfektan kalıntılarının ekipman yüzeylerine absorbsiyonundan kaynaklanmaktadır. Örneğin, iyodofor çözeltilerinin bünyesindeki iyot özellikle lastik conta benzeri aksamlar tarafından absorbe edilmekte ve daha sonra lastik yüzeylerle temas eden sıcak süt iyot bileşiklerini çözmekte ve

süte iyot bileşikleri bulaşmaktadır. Süt ve süt ürünlerindeki deterjan ve dezenfektanların konsantrasyonları genelde 2 ppm'den daha azdır. Bazen daha yüksek miktarlarına da rastlanabilmektedir (Mannaert, 1979; Palmer 1991; Dornseiffen, 1998; Maris, 1998).

KAB gözenekli ve gözenekli olmayan yüzeyler tarafından da absorbe edilmektedir. Dikkatsiz ve özensiz yapılan durulama önemli miktarlarda KAB bileşiklerinin süte geçmesine neden olabilmektedir. Nitekim KAB bileşiklerinin kullanımından kaynaklanan 0,69 mg/l düzeyinde kalıntının sütte bulunabileceği saptanmıştır (Dunsmore *ve ark*., 1978).

Temizlik ve dezenfeksiyon ürünlerinin bileşiminde bulunan halojen hidrokarbonlar çok düşükte olsa 0.1 ile 10 µg/kg arasında değişen miktarlarda süte bulaşabilmektedir Bunlardan özellikle kloroform kalıntılarının süte yüksek konsantrasyonlarda kontamine oldukları belirlenmiştir. Aynı çalışmada, ayrıca halojene hidrokarbonların kalıntılarının konsantrasyonunun, temizlik ürününün konsantrasyonu ve sütün çeşidine bağlı olarak önemli derecede etkilendiği belirtilmektedir (Palmer, 1991).

Sağım öncesi, ön sağım ve sağım sırasında kullanılan meme başı ve deri dezenfektanları, sağım sırasında dezenfekte edilen meme suyla çalkalansa bile sütte kalıntı nedeni olabilmektedir. Bu olgu daha çok iki sağım arasında geçen süreçte meme başlarına dezenfektan maddenin püskürtülmesi yada meme başlarının dezenfektan çözeltiye daldırılmasından kaynaklanmaktadır. Avrupa Birliğine üye ülkelerde, meme başlarının dezenfektan çözeltilerine ön daldırma işlemi, sütte kimyasal kalıntı riskini arttırdığı için uygulanmamaktadır. Dezenfektan kullanımının memebaşı ve deri içine penetrasyonu ile ilgili literatür bilgileri yetersizdir. Deri ile temas sonucu meydana gelen kontaminasyonlarla ilişkili olarak deri yüzeyine dezenfektan uygulamalarından sonra, az veya yüksek düzeylerde emilimlerin oluşabileceği çeşitli denemeler sonucunda saptanmıştır. Ancak absorbe edilen yüzey aktif maddeler ve dezenfektanların metabolik etkileri henüz tam olarak aydınlatılamamıştır (Heeschen, 1990; Palmer, 1991; Gaskin ve Meyerholz, 2004).

Sütteki iyot varlığı esas olarak hayvan yemlerinden ve hayvanların iyot içeren ilaçlarla tedavisinden kaynaklanmaktadır. Memenin daldırma yöntemi ile dezenfeksiyonunda iyodofor bileşikleri ile dezenfekte edildiği veya sağım makinalarının iyodoforlar ile muamelesi neticesinde gözenekli yüzeyler tarafından iyodofor bileşenlerinin absorbsiyonu sütteki dezenfektan kaynaklı bulaşmanın kaynağını oluşturmaktadır. Söz konusu bu bulaşma sütteki iyot konsantrasyononu 20-50 µg/l arttırmaktadır (Francke *ve ark*., 1983; Hemling, 2004).

DETERJAN ve DEZENFEKTANLARIN KALINTILARININ YARATACAĞI SORUNLAR

Süt ve süt ürünlerinde deterjan ve dezenfektanların kalıntı olarak kalmasının yaratacağı sorunlar; sağlık, duyusal ve teknolojik olarak özetlenebilir.

Sağlık Yönünden Yaratacağı Sorunlar:

Araştırmalarda bulunan dezenfektan madde kalıntılarının miktarları genellikle 2 ppm'den daha azdır. Bu düzey toksik ya da öldürücü doz olarak belirtilen 0.5–3.0 g/l'nin oldukça altında bulunmaktadır. Bu nedenle süt veya süt ürünlerinin tüketimi insanlar için genellikle zehirlenme riski taşımamaktadır. Ancak yine de söz konusu maddeleri düşük seviyelerde içeren sütlerin tüketiminin uzun dönemde etkisinin ne olacağı tam olarak bilinmemektedir. Tirotoksikosis oluşumuna iyodürün etkisine ait bazı bilgiler mevcuttur. Japonya'da yapılan bir araştırmada hidrojen peroksitin farelerin on iki parmak bağırsağında kansere sebep olabildiği saptanmıştır (Toyoda *ve ark*. 1982).

Toksisite ile ilgili çalışmalarda, sıçanların ve köpeklerin 90 günle 2 yıl arasında değişen sürelerde diyette 40 mg/kg'dan daha az seviyede surfektan içeren öğünlerle beslenmesinden sonra bile kronik zehirlenme etkisinin gözlenmediği belirtilmektedir. Ortalama zincir uzunluğu 20 olan sörfektanlar 40 mg/kg'dan fazla konsantrasyonlarda kardiotoksik etki göstermektedir. Sıçanlarda yapılan beslenme çalışmalarında KAB'lerinin öğünlerde %0,25 kadar yüksek konsantrasyonlarda yer alsalar bile zehirli olmadıkları belirtilmektedir. Deterjan ve dezenfektan kalıntılarının sütte, tolere edilebilir miktarlarının hesaplanması gerekmektedir. Yetişkinlerde nonoksinal 9 için tavsiye edilen miktar 1 veya 2 mg/kg süttür (ADI değeri 0,05 mg/kg vücutağırlığı). Çocuklar için ise kabul edilebilir miktar 1 mg/kg'ın çok altında olmalıdır. Polivinilpyrrolidon-iyot'un taşıyıcı bir bileşeni olan polivinilpyrrolidon (PVD) için kabul edilebilir miktarlar yaklaşık 100mg/kg süt civarındadır (ADI değeri, max 25 mg/kg). Kloramin T'nin tolere edilebilir miktarı ise sütte 4-5 mg/kg civarındadır (Palmer, 1991; Gaskin ve Mayerholz, 2004).

1978-1998 yılları arasında Hollanda Gıda Kontrol/Halk Sağlığı Merkezi tarafından yapılan kontrollerde dondurma ve et ürünlerinde dezenfektan kalıntısı aranmıştır. Örneğin 1996 yılında 215 dondurma örneğinin 8'inde 0.1 mg/kg dan az, 7'sinde 0.1–1 mg/kg kloramin T'ye rastlanmıştır. 1997 yılında 339 örneğin 60'ında 0.1 mg/kg dan az, 13'ünde 0.1–1 mg/kg ve 4'ünde 1 mg/kg dan yüksek değerlerde kloramin T'ye rastlanmıştır. 10 yılı aşan bu araştırma süreci içinde Hollanda'da kloramin T için maksimum kalıntı değeri (ML = Maximum Levels) sınırı 70'li yıllarda 1 mg/kg iken 90'lı yılların ortasında 0.1 mg/kg'a çekilmiştir. Ayrıca aynı araştırmada 135 dondurma örneğinin 4'ünde 0.1–0.2 mg/kg arasında düzeyde isosyanurik asite rastlanmıştır (Donseiffen, 1998).

Sörfektanlar önemli ölçütlerde deri tahrişlerine sebep olurken asit ve alkali deterjanlar lokal deri tahrişlerine sebep olabilmektedir. Meme başının dezenfeksiyonunda daldırma yönteminin rutin şekilde kullanımı temel mastitis etmeni patojenlere karşı memeyi korumasına karşın doğal meme florasını da elimine edebileceği ileri sürülmektedir.Ancak bu savın doğruluğunun yapılacak daha ileri çalışmalarla desteklenmesi gerekmektedir. WHO, çocuklar için 50-100 mg ve yetişkinler için 150-200 mg kadar günlük iyot alımını (ADI = Acceptable Daily Intake) tavsiye etmektedir. Ancak 500-700 μg düzeylerindeki iyot alımının da güven sınırları içinde bulunduğu ifade edilmektedir (Hemling, 2004).

***Duyusal Yönden Yaratacağı Sorunlar*:**

Dezenfektan maddeler tat ve koku alma duyuları ile belirlenebilmektedir. Sütte klor için koku eşiği ±100 mg/l, tat eşiği 50-200 mg/l arasında değişmektedir. Duyusal olarak klorlu bileşiklerin algılanma düzeyi etki süresi ve klorlu bileşiğin cinsine bağlı olarak değişmektedir. İyodoforların kullanımından kaynaklanan iyodürün, 4-16 mg iyodür/l arasında değişen miktarları sütte duyusal açıdan acı tat olarak algılanabilmektedir. KAB'nin 8-50 mg/l kadarı ise sütte acı, yavansı, küfümsü ve çürük bir tadın tanımlanmasına neden olmaktadır. Amfoter maddeler için tat algılama sınırı 25 ile 100mg/l arasında değişmektedir. Özellikle de süt tüketildikten sonra ağızda amfoter maddelerden kaynaklanan acı bir tat kalmaktadır (Dunsmore *ve ark*., 1978).

Fenollü bileşiklerin çok düşük miktarları iyot ve klor ile çok kolay reaksiyona girmektedir. İyotlanmış ve klorlanmış fenoller (yani klor ve iyotla birleşmiş fenoller) 0,001-0,5mg/l civarlarındaki düşük seviyelerinde bile süte ilaç tadı vermektedirler. Dolayısıyla da fenol esaslı dezenfektanların kullanımından kaçınılmalıdır.

***Teknolojik Yönden Yaratacağı Sorunlar*:**

Dezenfektan kalıntıları aynı zamanda bir süt işletmesindeki starter kültürlerin aktivitelerinin inhibe olması gibi çok önemli teknolojik problemlere de sebep olabilmektedir. Peynir starterleri için klorlu bileşiklerin inhibe etme miktarı kültür tipi ve etkide kalma süresine bağlı olarak 5 ile 500 mg/l arasında değişmektedir. Yoğurt kültürlerinde ise kısmi inhibisyon 5 mg/l den başlamakta, 25 mg/l de ise kuvvetli inhibisyon olduğu belirlenmiştir.

Sütte starter kültürlerce yapılan asit üretiminin 1 ile 100 mg/l arasında değişen oranlarda bulunan iyot tarafından kısmen inhibe edildiği bildirilmiştir. Tam inhibisyon ise 25-200 mg/l iyot düzeylerinde gerçekleşebilmektedir. Yoğurt kültürleri 6.25–12.5 mg/l iodofor varlığında inhibe olabilmektedirler. 0.1 -1 mg/l düzeylerinde bulunan KAB bileşikleri sütte bulunan laktik asit bakterilerinin gelişmesini inhibe edebilmektedir. Proteoliz oranını 3 mg KAB/l düzeyinde bulunan KAB bileşikleri olumsuz şekilde etkilemektedir. Amfoter karakterli dezenfektan maddeler 5-1000 mg/l oranlarında, sütte asit üretiminin kısmi inhibisyonuna sebep olabilmektedir (Rasic ve Kurman, 1978; Tamime ve Robinson, 1999).

Genel olarak, yoğurt üretiminde kullanılan starter kültürlerin, dezenfektan kalıntılarına peynir yapımında kullanılan starter kültürlere göre daha hassas olduğu çeşitli araştırmalar ile ortaya konmuştur. Aroma oluşturan bakterilerin aktivitesini engelleyen KAB bileşikleri hariç tutulacak olur ise, genellikle dezenfektan ürün kalıntılarının sebep olduğu teknolojik problemlere daha az rastlanılmaktadır.

Çeşitli sürfektanların düşük konsantrasyonlarda olsa bile laktik asit bakterilerini inhibe edebileceği çeşitli araştırmalarca ortaya konmuştur. Çizelge 3'de çeşitli dezenfektanların yoğurt bakterilerine karşı inhibisyon düzeyleri görülmektedir (Rasic ve Kurman, 1978; Tamime ve Robinson, 1999).

***Analiz yöntemlerine olumsuz etkisi*:**

Dezenfektan madde kalıntıları aynı zamanda, metilen mavisi indirgeme testi, resazurin testi, petri kabı sayım yöntemi ve antibiyotik testleri gibi sütün kalitesini belirlemede kullanılan çeşitli testlerin duyarlılık ve güvenilirliğini de etkileyebilmek-

tedir (Parize, 1991; Tamime ve Robinson, 1999).

SÜT ve SÜT ÜRÜNLERİNDE TEMİZLİK ve DEZENFEKTAN MADDELERİNİ BELİRLEME YÖNTEMLERİ

Süt ve süt ürünlerinde temizlik ve dezenfektan madde kalıntılarının varlığının belirlenmesinde süt bileşenleri ile meydana gelen interaksiyonlar nedeniyle çok sayıda analitik zorlukla karşılaşılmaktadır. Ancak hazır preparatların bileşenleri ve noniyonik deterjanlardan yüzey aktif maddeleri gibi süt bileşenleri ile etkileşime girmeyen maddeler duyarlı olarak başarı ile belirlenebilmektedir. Literatürlerde önerilen yöntemlerden yararlanılarak temizlik ve dezenfektan maddelerin birçoğunun yapısı ile bu bileşiklerin sadece aktif kısmı yada aktif kısımda bulunan atomların dağılımı bile analiz edilebilmektedir. Deterjan bileşenlerinin alkali, asit ve fosfatlar gibi bileşenlerinin çok düşük miktarlarının sütte belirtilmesi, bu bileşenler sütün doğal içerikleri gibi bulundukları için oldukça güçtür. Bu bileşenler, sadece çok yüksek miktarlarda süt ve süt ürünlerinde bulundukları zaman duyarlı olarak belirlenebilmektedir.

Klor, süt proteinleri ile birleşerek kloride dönüştüğü için, süte bulaşan iz miktardaki kloru belirlemek güçtür. İyodometrik yöntemler ile sütteki mevcut klorun yaklaşık 15mg/kg'ı saptanabilmektedir. Sütte demir veya bakır iyonlarının varlığı hatalı sonuçlar elde edilmesine neden olabilir, yüzey aktif ajanlar ise aktiviteyi düşürebilir (AOAC, 1995).

Wright & Anderson testi ile, sütteki klorat miktarı süte ilave edilen aktif klorun yaklaşık 15-20 mg/kg'a karşılık miktarlarda tespit edilebilmektedir., Hidrojen peroksit benzeri kuvvetli okside edici maddeler bu yöntemde kloratlara benzer reaksiyon göstermektedir. Yöntemde hidrojen peroksit bir oksijen elektrodunun kullanımı yolu ile tayin edilmektedir (Toyoda *ve ark*. 1982).

Spesifik iyon elektrodlu potansiyometre kullanımı yüksek düzeyli iyot geri kazanım oranı sağlayan ve yağsız çiğ sütte bulunan iyot miktarının rutin bir şekilde izlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. İyodoforların kullanımından kaynaklanan ve sütte mevcut normal iyot içeriğinin üzerindeki iyot miktarının belirlenmesinde atomik absorbsiyon, gaz ve iyon kromatografisi ile potansiyometre gibi fotometreye dayalı yöntemler kullanılmaktadır (Bulinski *ve ark*., 1988; Anonim, 2003)

Kuaterner amonyum bileşiklerinin miktarı, bromfenol mavisi veya eosin boyası ile oluşturdukları renkli karışımların kolorimetrik olarak ölçülmesi yolu ile saptanmaktadır. Kloramine T'nin HPLC yardımı ile belirlenebilme limiti 4 μg/kg veya 2 μg/kg p-toluen sulfonamid'dir. Klorhexidine glukonat tayininde zayıf alkali koşullar altında solvent ekstraksiyonu ile saflaştırma işleminden sonra infrared spektrofotometre tekniğinden yararlanılmaktadır (Palmer, 1991).

Yapılan söz konusu analiz sonuçlarının yorumu oldukça zordur. Bu nedenle ticari deterjan ve dezenfektan kalıntılarının duyarlı şekilde belirlenmesinin hemen hemen mümkün olmadığını kabul etmek gerekmektedir.

SONUÇ

Temizlik ve dezenfeksiyon, toplum sağlığı ve üretim teknolojisi açısından kaçınılmaz bir uygulamadır. Ancak bu uygulamaların eksiksiz ve kurallarına uygun olarak yapılması gerekmektedir. Bu nedenle özellikle aşağıdaki faktörlere dikkat edilmesinde yarar vardır.

- Çiftlikte ve süt işletmelerinde, mükemmel temizlenebilir özelliğe sahip ve uygun şekilde dizayn edilmiş, ölü noktaları olmayan alet-ekipman kullanımı.
- Yeterli son durulama yapılması. Yumuşak su kullanılması.
- Temizlik ürününün doğru seçimi ve dezenfekte edici maddelerin önerilen konsantrasyonlarından fazla kullanılmaması, birden fazla temizlik ürününün karıştırılmaması.
- Çalışanların yeterince bilgilendirilmesi, HACCP programının uygulanması.

Çizelge 3. Çeşitli dezenfektanların yoğurt bakterilerine karşı inhibisyon düzeyleri (Rasic ve Kurmann, 1978).

Dezenfektanlar	İnhibe Edici Konsantrasyon (mg/l)
Na ve Ca hipoklorid	25
Kloramin	25
KAB	0.1 – 2
Alkil – dimetil – benzil – amonyum klorid	5
Ketly – pyridinum klorid	0.2
Dodesil di – (aminoetil) – glisin - hidroklorid	5 ve daha üzeri

- Kalitesiz ürünlerin kullanımından kaçınılması.
- Meme başlarının kağıtla kurutulması ve meme uçlarının durulanması (daldırma yöntemi uygulandıktan sonra).
- Bazı deterjan ve dezenfektan madde kalıntılarının sütte belirlenebilmesi için daha duyarlı yöntemlerin geliştirilmesi için araştırmalar yapılması ve süt alet ve ekipmanlarının temizlenebilirliğini arttırmak için yeni yöntemlerin geliştirilmesi.

KAYNAKÇA

Akbulut, N. ve Kınık, Ö. 1988. Süt işletmelerinde temizlik, dezenfeksiyon ve hijyen. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **25 (1)**, 282 – 296.

Anonim. 2003. The Determination of Iodide in Milk Products http://www1. dionex.com /en-us/webdocs/application/industry/foodbev/ic/AN37_V19.pdf. (Erişim: Aralık 2003)

AOAC, 1995. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemistry*. 16 th Edition. Washington D.C. USA.

Bell, J.R.M. ve Galagher, S.J. 2003. Cleaning and sanitisingmilk plant. Farmnotte 42/99. Agricultura Western Australia. http://agspsrv38.agric.wa.gov.au/pls/portal30/docs/folder/ikmp/aap/dc/milk/f04299.pdf. (Erişim: Temmuz, 2003.)

Bulinski, R., Marzec, Z. ve Koktysz, N. 1988. Determination of iodine in milk and milk products. *Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny,* **39**, 198-202

Bushnell R.B. 1984. Symposium Bovine Mastitis: The importance of hygienic procedures in controlling mastitis. *Vet. Clin. North. America,* **6**, 361-370.

Dornseiffen, J.W. 1998. Residue aspects of disinfectants used in the food industry. *International Biodeterioration and Biodegration*, **41**, 309-312.

Dunsmore, D.G., Stannard, D.J. ve Heyes, I.H. 1978. Quaternary ammonium compound sanitizers in milk. *N. Z. J. Dairy Sci. Technol*., **13**, 49-53.

Francke, A.A., Bruhn, J.C. ve Osland, R.B. 1983. Factors affecting iodine concentration of milk of individual cows. *Journal of Dairy Scence,* **66**, 997-1002.

Gaskin J. ve Mayerholdz, G.W. 2004. Disinfectants and disinfection: A guide to reducing disease builtup. http://www.iowabeefcenter.org/pdfs/bch/ 03010.pdf (Erişim: Ocak, 2004).

Gelton, D.M., Petersson, L.G. ve Erb, H.N. 1986. Milk iodine residues in heards practicing iodophor premilking teat disinfection. *J. Dairy Sci*., **69**. 267 – 271.

Harper, J.W. ve Spillan, M. 2004. Cleaning compounds: characteristics and functions, Department of Food Science and Technology The Ohio State University http://class.fst.ohiostate.edu/FST401/Information/Cleaning%20and%20 Sanitizing.doc (Erişim : Nisan 2004)

Heeschen, W.H. 1990. Significance of residues of teat disinfectants in milk. In: Proceedings of the Euroresidue conference on residues of veterinary drugs in food. *Noordwijkerhout, Netherlands*, **May 21-23**, 216-220.

Hemling, T.C. 2004. Iodine residues in milk. http://www.countdown.org.au/Countdown_L/Tom%20Hemling_IODINE%20RESIDUES%20IN%20 MILK.doc (Erişim: Şubat, 2004).

Langsrud, S., Sidhua, M.S., Heir, E. ve Holck, A.L. 2003. Bacterial disinfectant residance –a challenge for the food industry. *International Biodeterioration and Biodegration,* **51**, 283-290.

Mannaert, P. 1979. Detergents and disinfectant. *I.D.F. Doc***. No: 113**, 57-62.

Maris, P. 1998. Regulatory procedures for disenfectans in Europe. *International Biodeterioration and Biodegration* **41**, 297- 301.

Metin, M. ve Öztürk, G.F. 1995. *Süt İşletmelerinde Sanitasyon. (Temizlik ve Dezenfeksiyon)*. E.Ü. Ege Meslek Yüksek Okulu Yay. **No. 17**. E.Ü. Basımevi. İzmir.

Mrozek, H. 1994. Reinigungs -und *Desinfektionsmittel und –verfahren. In: Handbuch Lebensmittelhygiene*. Ed.: Heeschen, W. Behr's Verlag GmbH & Co, Hamburg, Deutschland, 1-27.

Orth, R. 1998. The importance of disenfection for the hygiene in the dairy and baverage production. *International Biodeterioration and Biodegration,* **41**, 201-208.

Palmer, J. 1991. Detergent and disinfectans. residues and contaminants in milk and milk products. Chapter 11. *IDF Special Issue 9101*, Belgium, 173-189.

Rasic J.L., Kurman J.A. 1978. *Yoghurt: Scientific Grounds, Technology. Manufacture and Preparations.* Copenhagen: Technical Dairy Publications House, Denmark, 426 sayfa.

Sheldrake, R.F., Hoare, R.J.T., Chen, S.C. ve Mc Phillips, J. 1980. Post-milking iodine teat skin disinfectants. 3. Residues. *J. Dairy Research*, **47**, 33- 38.

Tamime, A.Y ve Robinson, R.K.1999.Yoghurt. *Science and Technology*. Second Edition Woodhead Publishing: England, 619 sayfa.

Toyoda, M., Ito, Y., Iwaida, M., Utsugi, Y., Ohashi, M. ve Fujii, M.1982 Simple and rapid determination of hydrogen peroxide contained in milk by use of an oxygen electrode. *N. Z. J. Dairy Sci. Technol*. **17,** 41-46.

Yücel, A. 1984 *İşletme Hijyeni*. U.Ü. Ziraat Fak. Ders Notları, **36,** Bursa, sayfa 78-88.

Yüksek, N., Yemni, E. ve Güneş, E. 2001. Gıda sanayiinde kullanılan End-Bac'ın bakterisidal ve fungusidal aktivite tayini üzerine bir araştırma. *J. Fac. Vet. Med*. **20**, 99 – 102.