

NANOEMÜLSİYONLAR: OLUŞUMLARI, YAPILARI VE KOLLODİAL SALINIM SİSTEMLERİ OLARAK GIDA SEKTÖRÜNDE KULLANIM ALANLARI

Hülya İlyasoğlu, Sedef Nehir El*

Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 35100 Bornova İzmir

Geliş tarihi / Received: 23.06.2009

Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 24.07.2009

Kabul tarihi / Accepted: 30.07.2009

Özet

Nanoteknoloji, 100 nm'den daha küçük biyolojik ve biyolojik olmayan yapıların karakterizasyonu, yapımı ve işlenmesi üzerinde yoğunlaşmış bir teknolojidir. Nanoteknolojinin gıda endüstrisindeki uygulama alanlarından biri gıdaların besin öğelerince zenginleştirilmesi ve yeni ürün geliştirilmesidir. Mikro besin öğelerinin kendi doğal özellikleri (fizikokimyasal) ve diğer besin öğeleriyle veya bileşenlerle etkileşimleri biyoyararlılıklarını etkileyebilir. Özellikle çözünürlükteki kısıtlamalara bağlı olarak ürün formülasyonunda zorluklarla karşılaşılabilir. Nanoteknoloji ile, besin öğelerinin, proteinlerin ve antioksidanların vücudun spesifik bölgelerine ve hücrelerine daha etkili ve verimli ulaşması sağlanarak bu bileşenlerin etkinliği ve biyoyararlılığı arttırılmaktadır. Gıdaların besin öğelerince zenginleştirilmesinde nanoemülsiyonların kullanımı henüz başlangıç aşamasındadır. Nanoemülsiyonlar, 20- 200 nm boyutunda damlacıklara sahip olan sistemlerdir. Nanoemülsiyonlar aracılığı ile besin öğelerinin vb. aktif bileşenlerin vücutta kontrollü salınımını sağlamak için nanoemülsiyonların oluşum mekanizmaları ve yapıları iyi bilinmelidir. Ancak bu konuda henüz kaynak sayısı yeterli değildir. Bu derleme nanoemülsiyonların oluşum mekanizmalarını, fiziksel ve kimyasal yapılarını ve kolloidal salınım sistemi olarak gıda sektöründe kullanılmalarını konu almaktadır.

Anahtar kelimeler: Nanoemülsiyonlar, nanopartikül, biyoyararlılık

NANOEMULSIONS: FORMATIONS, STRUCTURES AND APPLICATION AREAS AS COLLODIAL DELIVERY SYSTEM IN FOOD SECTOR

Abstract

Nanotechnology focuses on the characterization, fabrication, and manipulation of biological and non-biological structures smaller than 100 nm. One of the application areas of nanotechnology in food sector is fortification of foods and development of new food product. Micronutrients may adversely affect the bioavailability due to their own inherent (physical-chemical) properties or as a result of interaction with other ingredients in the system. Some problems concerning product formulation may be encountered especially due to solubility limitations. Nanotechnology enhances the efficacy and bioavailability of nutrients, proteins and antioxidants delivering them more effectively and efficiently to specific sites in human body or to specific cells. The use of nanoemulsions for the fortification of foods is in their infancy yet. Nanoemulsions are systems having size of 20-200 nm droplets. For the controlled delivery of nutrients and related actives with nanoemulsions in the human body, a good understanding on the formations and structures of nanoemulsions is required. However, studies in this field are limited. This aim of this study is to present a review on formation and structures of nanoemulsions and their use as colloidal delivery systems in the food sector.

Keywords: Nanoemulsions, nanoparticule, bioavailability

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author ;

✉ sedef.el@ege.edu.tr, ☎ (+90) 232 388 4000/3005, 📠 (+90) 232 342 7592

GİRİŞ

Nanoteknoloji

'Nano' sözcük olarak, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Bir nanometre ise metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir. Bir nanometre içine yan yana ancak 2-3 atom dizilebilmektedir; yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturur (1). Nanoteknolojinin temeli, atom veya molekülleri tek tek hassas şekilde birleştirip, doğadaki atomik dizilimi taklit ederek istenen ürünü elde etme ilkesine dayanmaktadır. Çünkü maddeleri farklı kılan; en küçük birim olan atomların dizilişlerindeki çeşitliliğidir.

Nanoteknolojiye olan ilginin gün geçtikçe artmasının 3 temel nedeni vardır;

- Nanoteknolojik araştırmalar, maddenin temel bilgisindeki eksiklikleri tamamlamaktadır.
- Nanoteknolojinin yeni uygulamalar vaat etmesidir.
- Endüstriyel protiplendirmenin ticari boyut kazanmasıdır (2).

Nanoteknolojinin tarihçesi

Nanoteknolojinin ortaya çıkışından günümüze kadar geçen süreçte tarihsel gelişimi aşağıda verilmiştir (3).

Nanoteknolojinin gelişim basamakları

1. Nesil (~2000-): Pasif nano yapılarıdır. Nano yapıları kaplamalar, nano parçacıklar, nano parçacıkların dispersiyonu, metal, polimer, seramikten yapılmış nano yapılar 1. nesil ürünlere örnek olarak verilebilir (2, 4).

2. Nesil (~ 2005-): Aktif nano yapılarıdır. Transistörler, biyolojik ve biyolojik olmayan sensörler, hedefe giden ilaç ve kimyasallar 2. nesil ürünlere örnek verilebilir (2, 4).

3. Nesil (~ 2010-): Nano boyutta ve çoklu ölçülü yapılarda ağ kuran, birçok sentez yöntemi kullanan üç boyutlu nano sistemlerdir (4).

4. Nesil (~ 2015-): Nano sistemdeki her molekülün özel bir yapıya sahip olduğu ve farklı rol oynadıkları heterojen moleküler nano sistemlerdir (4).

NANOEMÜLSİYONLAR

Emülsiyonlar, basit bir tanımlama ile birbiri ile karışmayan en az iki sıvının birbirleri içerisinde damlacıklar halinde dağıldığı heterojen sistemlerdir. Bu sistemler, hidrofilik ve lipofilik iki fazdan oluşurlar. Bu iki faz, emülsiyonun iç ve dış fazı olarak adlandırılmaktadır. Dış faz, sürekli faz olarak da tanımlanmaktadır ve iç fazı damlacıklar halinde taşımaktadır (5). Nanoemülsiyonlarda damlacıklar boyut olarak 20-200 nm arasında bir dağılım göstermektedirler. Nanoemülsiyonlara ilişkin 2 farklı yaklaşım vardır. Bunlardan biri, nanoemülsiyonların mikroemülsiyonlara benzerliklerinden kaynaklanmaktadır ve bazı araştırmacılar nanoemülsiyonlar ile mikroemülsiyonlar arasında önemli farklılıklar olmadığını düşünürken bazı araştırmacılar nanoemülsiyonların fiziksel özelliklerinin mikroemülsiyonlardan oldukça farklı olduğunu savunmaktadır (6). Uluslararası Kuramsal ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC), emülsiyonun tanımını şöyle yapmaktadır: 'bir emülsiyonda, sıvı damlacıkları ve/veya kristalleri bir sıvı içerisinde dağılmıştır'. Eğer 'dağılmış' kelimesi mikroemülsiyon ve misel sistemlerini tanımlayan 'çözünmüş' kelimesinin tam tersi olan dengede olmama durumunu ifade eden bir terim olarak yorumlanırsa, mikroemülsiyonlar bu terimin dışında kalmaktadır. Mik-

Yıl Nanoteknoloji Alanındaki Yenilikler ve Gelişmeler

1959	Richard Feynman'ın "Aşağıda Daha Çok Yer Var" adlı konuşmasında nanoteknolojiye ait olaylara değinmesi, nanoteknolojinin başlangıcı kabul edilmektedir.
1974	Nanoteknoloji terimini ilk kez Norio Taniguchi kullanmıştır.
1981	Gerd Binnig ve Gerhard Rohrer taramalı tünelli mikroskobu (STM) üretmişlerdir.
1986	İlk Nanoteknoloji kitabı, Eric Drexler tarafından yazılmıştır.
1986	İlk Atomik kuvvet mikroskobu bulunmuştur.
1991	Karbon nanotüpü Sumio Iijima tarafından üretilmiştir.
1996	Nasa, nanoteknoloji üzerinde çalışmaya başlamıştır.
1997	İlk Nanoteknoloji şirketi Zynex kurulmuştur.
2004	Nanomekanik sistemler için ilk merkez kurulmuştur.

roemülsiyonlar dengede olan sistemler iken nanoemülsiyonlar dengede olmayan sistemler olarak tanımlanabilmektedir (7).

Nanoemülsiyonlarla ilgili diğer farklı bakış açısı, hazırlanış yöntemleri ile ilgilidir. Mason ve ark.(6) göre, sadece kayma yöntemleri ile elde edilen nanometre boyutunda damlacıklara sahip olan emülsiyonlar 'nanoemülsiyon' olarak adlandırılabilir. Ekstrem kayma uygulanmadan faz inversiyon sıcaklığı (PIT) ile ilgili olarak sıcaklığın değiştirilerek, liyotropik sıvı kristal fazların nanoemülsiyonlara dönüştürülebileceği düşüncesini yanlış bulmaktadırlar. Solans ve ark. (8) göre, nanoemülsiyonlar düşük-enerjili yöntemler ile de elde edilebilmektedir, sistemin fizikokimyasal özelliklerinden yararlanarak kendiliğinden oluşan dispersiyonlarda elde etmek mümkündür.

Bir emülsiyon formülasyonunun gerçekleştirilebilmesi için en az üç bileşene; yağ fazına, su fazına ve surfaktana gereksinim vardır:

- Yağ fazı: Katı ve sıvı yağlar, mumlar, yağ alkol ve asitleri ile bunların esterlerini, hidrokarbonları, gliseritleri ve silikonları içeren türevler, yağ fazı olarak kullanılmaktadır (9).
- Su fazı: Su ve su ile karışabilen hidrofilik özellikteki maddelerden oluşmaktadır (9).
- Surfaktan: Emülsiyonlarda iki sıvı fazın molekülleri arasındaki çekme etkileşimlerinin farklılıklarına bağlı olarak, iki sıvının temas halinde olduğu her yerde ara yüzey gerilimi (σ) bulunmaktadır. Ara yüzey gerilimi, amfifilik yüzey aktif moleküller veya surfaktanlar kullanılarak önemli ölçüde azaltılabilmektedir (6).

Surfaktan genellikle sürekli fazda çözünmektedir. Surfaktanları, polar veya polar olmayan sıvılarda dağılma eğilimlerine göre sınıflandırma sistemi hidrofil-lipofil balans (HLB) olarak bilinmektedir (6). Hangi yüzey aktif maddenin seçileceği, HLB değerlerine bakılarak kararlaştırılsa da gerekli konsantrasyonun bulunması için deneysel çalışma mutlaka gereklidir (9). Eğer surfaktan ile kaplanmış damlacıkların ara yüzeyleri birbirlerine yakın hale gelirse, ara yüzeyler arasında ince bir su filmi oluşmaktadır. Surfaktanların aynı yüklere sahip olmasından ötürü, iki ara yüzey birbirini itmektedir ve film parçalanmaya karşı stabilize edilerek damlacıkların birleşmesi önlenmektedir. Daha ince bir film oluşturmak için ara yüzeyler birbirlerine doğ-

ru itilirse, kritik ayırma basıncı (Π_d) aşılmakta böylece film parçalanmaktadır (6).

Nanoemülsiyon çeşitleri

Emülsiyon tipinin hangisi olacağına sistemdeki maddelerin konsantrasyonu, yüzey aktif maddenin yapısı ve üretim işlemleri etki etmektedir (5).

Basit veya klasik nanoemülsiyonlar

Basit veya klasik emülsiyonlarda en az iki faz bulunur. Sürekli faz olarak suya, dağınık faz olarak da yağa sahip olan emülsiyonlar 'doğru', 'suya dayalı' ve 'Y/S' emülsiyonlar olarak adlandırılmaktadır, direk emülsiyonlarda surfaktan genellikle su fazında çözünebilmektedirler. Sürekli faz olarak yağa sahip olan emülsiyonlar 'ters', 'yağa dayalı' ve 'S/Y' emülsiyonlar olarak adlandırılmaktadır (5, 6).

Nanoyapılı çoklu emülsiyonlar

En yaygın örnekler, yağ içinde su, su içerisinde yağ emülsiyonu (Y/S/Y) ile su içerisindeki yağ, yağ içerisinde su emülsiyonudur (S/Y/S). Nano yapıları $S_1Y_2S_2$ emülsiyonları, sürekli fazda dağılmış olan büyük yağ damlacıkları içinde bulunan nano boyutundaki su damlacıklarından oluşmaktadır. Fonksiyonel gıda bileşenleri, içindeki su fazın, yağ fazın veya dıştaki su fazın içerisine enkapsüle edilebilir böylece çoklu fonksiyonel bileşenler içeren tek bir salınım sistemi geliştirilebilir (9).

Nanoyapılı çok tabakalı emülsiyonlar

Bu sistemler genelde, farklı polielektrolitlerden oluşan nanometre kalınlığındaki tabakalar (kabuk) ile çevrili yağ damlacıklarından (çekirdek) oluşmaktadır. Homojenizasyon süresince lipid damlacıklarının yüzeyine hızlıca tutunan anyonik bir emülsifiyer, küçük damlacıklar içeren ana emülsiyonu yapmak için kullanılmaktadır. Daha sonra sisteme zıt yüklü polielektrolit ilave edilmekte ve damlacık yüzeylerine tutunmaktadır, böylece 2-tabakalı ara yüzey ile kaplı damlacıklar içeren ikinci emülsiyon oluşmaktadır. Damlacıkların etrafındaki nanoyapılı kabuğun özellikleri kullanılarak akıllı salınım sistemleri geliştirmek mümkündür (9).

NANOEMÜLSİYONLARIN ELDE EDİLMESİ

Hazırlama yöntemleri emülsiyonun özelliklerini (damlacık boyutu, stabilite gibi) etkiler fakat son dispersiyonun niteliği, ister yüksek kayma (dış enerji, dispersiyon yöntemleri) ister sistemde depolanmış kimyasal enerji (kondensasyon yöntemleri) kullanılarak hazırlanmış olsun aynıdır (7).

Nanopartikül sistemlerinin oluşturulmasında 2 temel yaklaşım vardır;

- Bunlardan biri 'yukarıdan-aşağıya' yaklaşımıdır, bu yaklaşımda küçük partiküller farklı boyut küçültme işlemleri ile elde edilmektedir (mekanik proses).
- Diğer yaklaşım ise 'aşağıdan-yukarıya' yaklaşımıdır, bu yaklaşımda nanopartiküller lipidler ve proteinler gibi küçük moleküllerin kendiliğinden birleşmesi sonucu oluşmaktadır (kimyasal proses) (10).

'Yukarıdan-aşağıya'

Yüksek basınç homojenizatörleri

Yüksek basınç homojenizatörleri, nanoemülsiyonların hazırlanmasında kullanılan en yaygın aletlerdir. Geleneksel yüksek-basınç homojenizatörleri genellikle 50 ve 100 MPa arasında basınçta çalışmaktadır (8). Yüksek basınç homojenizasyonunda sıvı bir ürün, çok ince emülsiyon damlacıklarının oluşmasına neden olacak şekilde yüksek kayma gerilimine maruz kalmaktadır. Kayma, akımın yüksek basınç altında valfler aracılığı ile aniden daraltılması ile sağlanmaktadır (11).

Mikrofluidizasyon

Mikrofluidizasyon, boyut küçültme, dispersiyon ve emülsiyon oluşumu için optimum kaviteasyon, kayma ve çarpışma kuvvetlerini sağlayan mikrokanal yapıları yardımcı bölme ve etkileşim bölmesinin varlığı nedeniyle yüksek basınç homojenizasyonundan farklıdır (11). Mikrofluidizasyon (kolloid mil) işlemleri ve buna benzer sıvı bazlı teknolojiler, sıvıların, sıcak eriyiklerin ve diğer yumuşak agregatların akım indüklü kaymasını kullanmaktadır. Böylece işlenmiş bu maddelerin nano boyutta dispersiyonu elde edilmektedir (10). Önceden karıştırılmış olan emülsiyon hızlı bir şekilde sert, paslanmaz çelik mikro kanallara doğru zorlanmaktadır (6). Ürün

koalesansa karşı stabilize edilmelidir. Hızlı soğutma, püskürtmeli kurutma, solvent evaporasyonu ve stabilize edici ajan olarak hidrokolloid kaplamaların, sıvı kristallerin ve surfaktanların kullanılması gibi birçok alternatif, ürünü agregasyona karşı korumak için kullanılabilir (10).

Ultrasonik emülsifikasyon

Ultrasonik, insan kulağının duyamayacağı kadar yüksek frekansdaki ses dalgalarıdır (>18 kHz). Ultrasonik emülsifikasyon, birbiri ile karışmayan iki sıvı surfaktan varlığında ultrasonik bir enerji alanına getirildiklerinde oluşmaktadır (11). Ultrasonik metotlarda titreten katı bir yüzey, premiks emülsiyonunu genellikle 20 kHz veya daha fazla ultrasonik frekansta ve yüksek güçte karıştırmaktadır; böylece taneciklerin parçalanmasını sağlayacak ekstrem kayma ve kaviteasyon sağlanmaktadır (6). Ultrasonik emülsifikasyon damlacık boyutlarının küçültülmesinde etkilidir fakat sadece küçük partiküller için uygundur (8).

Membran emülsifikasyonu

Membran emülsifikasyonu, sürekli bir faz içerisinde (örneğin su veya yağ), membran aracılığı ile dağılık bir fazın (mesela yağ veya su) oluşmasıdır. Geleneksel türbülans yöntemlerine göre, daha az surfaktana gerek duyan az enerjili bir işlemdir ve boyut dağılım aralığı dardır (11). Bu uygulama için en küçük membran gözenek boyutu 50 nm civarındadır. Bazı araştırmacılar, son emülsiyonun damlacık boyutunun genelde membranın gözenek boyutunun 2-10 katı olduğunu, bazı araştırmacılar ise membranın gözenek boyutundan daha küçük boyutta damlacıklar elde etmenin mümkün olduğunu ileri sürmektedirler (11).

Faz geçiş sıcaklığı (PIT) yöntemi

Daha öncede belirtildiği gibi bu yöntem kimi araştırmacılar tarafından nanoemülsiyon eldesinde geçerli olmayan bir yöntem iken kimi araştırmacılar ise bu yöntemi benimsemiştir. Yöntem, polioksietilen tipi iyonik olmayan surfaktanların sıcaklık ile çözünürlüklerindeki değişimlere bağlıdır. Bu tarz surfaktanlar, sıcaklığın artması ile beraber polioksietilen zincirlerinin dehidrasyonu sonucu lipofilik olurlar (8). PIT emülsifikasyon yöntemi, HLB sı-

çaklıklarında sağlanan düşük ara yüzey geriliminden faydalanır. Fakat koalesans hızı oldukça büyüktür. HLB sıcaklıklarında hazırlanan emülsiyonlar hızlı ısıtma ve soğutma ile oldukça küçük boyutta damlacıklara ve dar bir aralıkta boyut dağılımına sahip stabil emülsiyonlara dönüşmektedir (8).

'Aşağıdan-yukarıya'

Kimyasal temele dayalı bu yöntemde 5 ana bileşen vardır: besin ögesi, iç solvent (dispers), dış solvent, dış fazda çözünen bir emülgatör, iç fazda çözünen fakat dış fazda çözünmeyen bir polimer (10). Acosta (10), kimyasal yöntemleri iç solventin çeşidine göre 3'e ayırmaktadır: lipofilik, amfifilik ve hidrofilik solvent yöntemleri.

Lipofilik solvent yöntemi

Bu yöntem emülsifikasyon/homojenizasyon işlemleridir. Sürfaktan ve/veya polimer kullanılarak emülsifikasyon için gerekli olan enerji azaltılmakta ve nanodamlacıklar koalesansa karşı stabil hale getirilmektedir. Dış solvent daha sonradan püskürtmeli kurutma veya liyofilizasyon ile uzaklaştırılmaktadır (10).

Amfifilik solvent yöntemi

Amfifilik solvent yönteminin prensibi, çözgenin aseton veya metilen klorit gibi organik polar bir solventte çözündürülmesi ve bu sistemin yüzey aktif madde veya hidrokolloid içeren sulu bir solüsyonla karıştırılmasını içermektedir. İç ve dış faz arasındaki yakınlık nedeniyle kendiliğinden bir emülsifikasyon meydana gelmektedir. Daha fazla miktarda suyun ilavesi ile iç solvent, emülsiyon damlacıklarından dışarıya su fazına difüzlendirilir ve çözünen madde nano boyutlarda birleşmektedir (10).

Hidrofilik solvent yöntemi

Hidrofilik solvent yönteminde, suda çözünen alkoller iç solvent olarak kullanılmaktadır. Organik çözgen ve stabilize edici polimer alkolde çözündürülmekte ve emülsifiyer içeren sulu solüsyonla karıştırılmakta, böylece kendiliğinden nano damlacıklar oluşmaktadır. Emülsifikasyon sonrası alkol suya difüzlendirilmektedir (10).

NANOEMÜLSİYONLARIN FİZİKSEL VE KİMYASAL YAPISI

Fiziksel yapı ve kararlılık

Nanoemülsiyonlar, termodinamik açıdan kararsız sistemlerdir ve emülsiyon sistemlerinin kararlılığı çok farklı şekillerde bozulabilmektedir. Bunlar Ostwald damlacık büyümesi, koalesans, kremalaşma, sedimentasyon (çökme), flokülasyon ve faz değişimidir (5).

- Ostwald Damlacık Büyümesi: Emülsiyonda, dağılmış halde bulunan küçük damlacıkların zaman içerisinde çözünmesi ve içeriklerinin daha büyük damlacıklara taşınmasıdır. Emülsiyon damlacık çapının giderek büyümesine neden olmaktadır (5).
- Koalesans: Sürekli fazda filmlerin parçalanmasına ve iki damlacığın birleşip daha büyük tek bir damlacığa dönüşmesine neden olmaktadır. Geri dönüşümlü bir durum değildir. Yüzeyler arası film yapısı ile ilgilidir (5, 6).
- Kremalaşma/ sedimentasyon: Çökme (sedimentasyon), iç faz damlacıklarının aşağıya doğru göç etmesi olarak tanımlanırken, kremalaşma bu durumun tersine iç faz damlacıklarının yukarıya doğru göç etmesidir (5). Entropik kaynaklı kuvvetlerin neden olduğu Brownian hareketi, uzun bir süre tanecikleri asılı şekilde korumaktadır (6). Seyreltik sistemler için, kremalaşma/ sedimentasyon hızları Stokes eşitliği ile verilmektedir: $v = 2r^2(\rho - \rho_0)g / 9\eta$, r partikül/ damlacık yarıçapı, η dış fazın viskozitesi, ρ iç faz damlacıklarının yoğunluğu, ρ_0 dış faz damlacıklarının yoğunluğu, g yer çekimi ivmesidir (9.8 m/s^2) (12).
- Flokülasyon: Emülsiyonda dağılmış halde bulunan damlacıkların bir araya gelmesi olarak ifade edilen flokülasyon, geri dönüşümlü ve çoğunlukla kabul edilebilir bir durumdur (5).
- Faz Değişimi: Emülsiyonun faz dönüşümüdür. Fazların oranının ve diğer bazı faktörlerin etkili olduğu bir durumdur. Uygun yüzey aktif maddelerin yeterli konsantrasyonda kullanılması ile faz değişimi riski en aza indirilebilmektedir (5).

Görünüm

Nanoemülsiyonlar, mikro ölçekli emülsiyonların sahip olduğu fiziksel özelliklerden daha farklı ilginç fiziksel özelliklere sahiptir. Örneğin mikro ölçekli emülsiyonlar genelde görünür ışığın güç-

lü bir şekilde çoklu saçılımına neden olmaktadır, bu yüzden beyaz bir görünüme sahiptirler (6). Genelde ürün görünümü, ürünün mikro yapısına ve bileşimine bağlıdır. Ürünün görünümü, ürünün görünür ışıkla etkileşime girme yoluna bağlı olarak değişmektedir (12). Nanoemülsiyonlardaki yapıların görünür dalga boylarından daha küçük olmasına bağlı olarak nanoemülsiyonlar optik olarak transparan görünürler (6). Tüm hacim fraksiyonları için görünür spektrumda geçiş hemen hemen %100'dür. Buna karşın ultraviyole spektrumunda, ışığın dalga boyu tanecığın yarıçapına yaklaştıkça nanoemülsiyonlar ışığı önemli ölçüde saçarlar (6). Koenzim Q10 içeren nanoemülsiyonlarla ilgili yapılan bir çalışmada, 100nm'den daha büyük damlacıklar içeren nanoemülsiyonlar beyaz görünürken, 70-100 nm civarı damlacıklar içeren dispersiyonların opak görüldüğü, bunun altındakilerin ise saydam olduğu fark edilmiştir (13).

Kimyasal yapı ve kararlılık

Genel olarak, kimyasal kararsızlıklar bileşenlerin kimyasal doğasını ve tek başlarına veya diğer bileşenler ile kimyasal reaksiyonlara girme eğilimini yansıtmaktadır. Oksidasyon ve ışık-indüklü oksidasyon, gıda formülasyonlarındaki en önemli sorunlardır (12). Nanoemülsiyonlarda unutulmaması gereken bir şey, küçük damlacıkların toplam yüzey alanının artmasına neden olması ve bu nedenle oksidasyon hızının artmasıdır. Renk kaybı, istenmeyen kimyasal reaksiyonlar (karotenoidlerin oksidasyonu gibi) ve kompleks oluşturma (demir iyonlarının birçok polifenol ile) ile ilişkilidir ve kolloidal dispersiyon formunda ilgili bileşenin daha az reaktif veya daha az çözünen formları kullanılarak kontrol edilmektedir (12).

NANOEMÜLSİYONLARIN KOLLODİAL SALINIM SİSTEMİ OLARAK KULLANILMASI

Gıdadaki nanoteknoloji uygulamaların önemli odak noktası nano yapıda gıda bileşenleri ile besin öğelerinin ve desteklerin salınım sistemini geliştirmektir (14). Nanobiliminin prensipleri, sadece gıdanın stabilitesini geliştiren değil aynı zamanda hassas biyoaktifleri çevreden, depolama ile işleme sırasındaki istenmeyen etkileşimlerinden koruyan bunların yaparken de gıdanın kalitesini düşürmeyen ve sindirim sonrası vücut içerisinde gıdanın hedef bölgeye salınımını sağlayan bir enkapsülasyon

sistemi geliştirmektir (11). Nanoteknoloji, besin öğelerinin, proteinlerin ve antioksidanların vücudun spesifik bölgelerine ve hücrelerine daha etkili ve verimli ulaşmasını sağlayarak etkinliği ve biyoyararlılığı arttırmaktadır. Bu yüzden nanoteknoloji, gıda ürünlerinin zenginleştirilmesine ve yeni ürün geliştirilmesine olanak sağlaması açısından umut vericidir (15). Biyoaktiflerin (omega-3 yağ asitleri, karotenoidler, vitaminler, koenzim Q10, polifenoller gibi) hedeflenen salınımı için gıda alanındaki nanoteknoloji uygulamaları daha başlangıç aşamasındadır (11). Besin öğeleri, nütrasotikler vb aktif bileşenler için etkili nanopartikül salınım sistemlerinin dizayn edilmesinde, emilim ve biyoyararlılık mekanizmalarını anlamak son derece önemlidir (10). Besin öğelerinin ince bağırsak yolu ile emiliminde 2 ana mekanizma vardır: aktif ve pasif taşınım. Aktif taşınım, aktif bileşenlerin epitel hücrelerin yüzeyindeki özel kanallar ile alınmasıdır. Hücreler, besin öğelerini almak ve absorbe etmek için kendi enerjilerini kullanmaktadırlar. Pasif taşınım, epitel dokulara karşı basit bir difüzyon işlemidir (10). Hidrofobik bileşenlerin çoğu, bağırsaklardan kolaylıkla geçebilmektedir ve aktif veya pasif difüzyon kullanılarak taşınabilmektedirler, hidrofilik maddeler ise düşük geçirgenliğe sahiptirler ve aktif taşınım ile absorbe edilmektedirler (10). Başlangıç partikül boyutunun azaltılması, çözünme hızının artmasına neden olmaktadır (12).

Nanoemülsiyon uygulamalarına bazı örnekler

Koenzim Q10 nanoemülsiyonları

Koenzim Q10'in (CoQ10), bağırsaklardaki biyoyararlılığı çok düşüktür. Son birkaç yılda CoQ10'in ince bağırsak sisteminde emilimini arttırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar, CoQ10'nin nanoemülsiyon formlarının biyoyararlılığını önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir. Ağızdan alındıktan sonra CoQ10 serum seviyelerinde önemli düzeyde artış gözlenmiştir (13).

Kurkumin nanoemülsiyonları

Kurkumin, zerdaçalın toz haline getirilmiş kök saplarından elde edilen polifenolik yapıda doğal bir fitokimyasaldır. Ağız yolu ile alınan kurkuminin çok az bir kısmı kan plazmasında saptanmaktadır (16). Yapılan bir çalışmada kurkuminin anti-enflamasyon etkisini geliştirmek için değişik bo-

yutlarda su içinde yağ (Y/S) nanoemülsiyonları, 24.000 rpm de ve 1500 barda yüksek-basınçlı homojenizasyon kullanılarak hazırlanmış ve iki Y/S emülsiyonu kullanılarak kurkumin enkapsüle edilmiştir. Kurkumin suda çözünmediği halde, Y/S emülsiyonlarının kurkumini taşıma kapasitesi yüksektir (16).

β-karoten içeren nanodispersiyonları

Çiğ sebzeler ile alınan karotenoidlerin, yağda çözünür olmaları, sulu sistemde çözünmemeleri nedeniyle biyoyararlılıkları % 10'un altındadır. Suda çözünürlüklerini arttırmak ve sindirim sisteminden geçiş süresince biyoyararlılıklarını arttırmak amacıyla β-karoten içeren nanodispersiyonlar hazırlanmaktadır. β-karoten içeren nanodispersiyonlar, asetonun çözünmüş fazdan yer değiştirmesine bağlı olarak polimerin ara yüzeyde tortu oluşturma ile üretilmektedir. Bu tarz bir formülasyonda, polimerlerin kolloidleri koruma fonksiyonunu gerçekleştirdiği ve nanodispersiyon fazın kimyasal stabilitesini sağladığı düşünülmektedir (17).

E vitamini nanopartikülleri

E vitamini, meyve suyuna katıldığında yağda çözünür özellikleri ile büyük damlacıkların oluşumuna neden olarak ürünün görünümünü olumsuz yönde etkilemektedir. E vitamininin, hedeflenen konsantrasyonlarda berrak meyve sularına katılabilecek şekilde nanoemülsiyon olarak formüle edilmesi mümkündür. E vitamini nanopartikülleri yüksek basınç homojenizatörü ile hazırlanmış ve nişasta ile enkapsüle edilmiştir. E vitamini nanopartikülleri, içecek sanayinde yeni ve yaratıcı ürünlerin yapılmasına olanak sağlamaktadır (18).

Stanol ve sterol esterleri nanodispersiyonları

Bitki stanol ve sterollerini suda düşük çözünürlüğe yağda ise kısıtlı çözünürlüğe sahiptir, bu yüzden bunları içeren ürünlerin formülasyonu zordur. Sterol ve stanoller yağ fazında dağıldığında önemli bir sorun Ostwald Damlacık Büyümesidir. Stanol ester dispersiyonlarının partikül boyutunu küçülterek bu problemler çözülebilmekte veya büyük ölçüde azaltılabilmektedir. Sonuç olarak stanol esterlerden oluşan kolloidal dispersiyonlar, raf ömrü uzatılmış ürünlerin formülasyonuna olanak sağlamaktadır (12).

Ticari olarak üretilen ürünler

Nutrarelease Firmasının Ürünleri

Nutrarelease firması, besin öğelerinin nano boyutta hücrelere iletilmesi için nano-boyutlu kendiliğinden oluşan sıvı yapılar (NSSL) teknolojisinden faydalanmaktadır. Taşıyıcılara ilave edilen nutrasötikler, likopen, beta-karoten, lutein, fitosteroller, CoQ10 ve DHA/EPA'dır. Nutrarelease partikülleri, bu bileşenlerin kolayca bağırsaklardan kan yoluna geçmesini sağlayarak bu bileşenlerin biyoyararlılığını arttırmaktadır (19).

Fonksiyonel İçecekler

Biyoaktiflerin kontrollü salınımı için nanoemülsiyon teknolojisinden yararlanarak vitamin, mineral ve diğer fonksiyonel bileşenlerle zenginleştirilmiş aromalı su ve süt (11).

Kişisel İçecekler

Farklı tatları ısı, ultrasonik frekans, pH ve diğer etkenlere göre ayarlanabilen nanoemülsiyonlar (11).

Nanoteknolojinin potansiyel riskleri

Nanomateriyaller, makro ölçüde gözlenmeyen özellikler göstermektedirler ve beklenmedik güvenlik sorunlarına ve risklere neden olabilirler. Mevcut olan nanotoksitite çalışmaları gıda olmayan materyaller veya tüketim malları üzerinde yoğunlaştığı halde, çalışmalardan elde edilen bulgular nanoteknolojiye dayalı gıda materyallerinin potansiyel toksitesinin anlaşılmasında yararlı olabilmektedir (20).

Nanopartiküllerin vücuda girmesinde olası 3 yol vardır:

- Deri yolu ile: Nanomateriyallerin vücut üzerindeki etkisi, dıştaki koruyucu tabakayı geçebilme, epidermis veya dermise ulaşabilme yeteneğine bağlıdır (20).
- Solunum: Aerodinamik yarıçapı 10 µm'den daha küçük olan katı materyaller, burun boşluğunu geçip akciğere ulaşabilmektedir. Solunduklarında bazı nanopartiküller, akciğerde birikebilmekte ve kronik hastalıklara neden olabilmektedir (20).
- Sindirim: Partikül boyutu ve yüzey alanı, toksikolojik açıdan önemli materyal karakteristikle-

ridir. Villilerin yüzeyi besin ögeleri için 200 m² alan meydana getiren mikrovillilerle kaplı olduğundan sindirim yoluyla vücuda giren nanomateriyallerin güvenli olup olmadıkları nanomateriyalleri içeren gıda ürünü için önemlidir. 1 µm'den büyük partiküller, intestinal mukus bariyerini geçmemektedir (20).

SONUÇ

Fonksiyonel gıda endüstrisindeki önemli mücadelelerden biri istenilen gıda bileşeninin vücudun istenilen bölgesinde salınımını sağlayarak biyoyararlılığı arttırmaktır ve bunu yaparken eklenen besin ögesinin/biyoaktifin gıdanın duyuşal özelliklerini olumsuz etkilememesi sağlanmalıdır. Nanaoemülsiyonlara, karotenoidler, fitosteroller ve antioksidanlar gibi bazı fonksiyonel bileşenleri enkapsüle edilerek suda ya da meyve sularında çözünmesi ve biyoyararlılıkların artması sağlanabilir. Bu bileşenlerin vücutta etkili ve kontrollü salınımı için nanoemülsiyonların oluşumları ve yapıları iyi bilinmelidir. Bunun yanı sıra bazı nanomateriyaller, makro ölçüde gözlenmeyen özellikler göstermektedirler ve beklenmedik güvenlik sorunlarına neden olabilmektedirler. Bu yüzden nano partiküller ile zenginleştirilmiş veya yeni geliştirilmiş gıdaların tüketimi sonrası ne tür risklerin var olabileceği hakkında bilimsel verilere gereksinim vardır.

KAYNAKLAR

1. Çıracı S, Özbay E, Gülseren O, Demir HV, Bayındır M, Oral A, Senger T, Aydın A, Dana A. 2005. Türkiye'de Nanoteknoloji. *TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi*, Ağustos sayısı.
2. Roco MC. 2007. National Nanotechnology Initiative- Past, Present, Future. In: *Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology*, Goddard III WA, Brenner DW, Lyshevski SE, Iafra GJ. Taylor & Francis, USA, pp. 3.1-3.21
3. Foresight Institute. A Short History of Nanotechnology. www.foresight.org/nano/history.html (Accessed 8 May 2009)
4. Anon 2008. Manufacturing The Future. www.manufacturing.gov/pdf/NSTCIWGMFGRD_March2008_Report.pdf (Accessed 20 May 2009)
5. Erdal MS. Emülsiyonlar. www.meslekiyeterlilik.com/saglikecza/eczacilik/5.Emulsiyonlar.pdf (Erişim tarihi 5 Mayıs 2009)
6. Mason HG, Wilking JN, Meleson K, Chang CB, Graves SM. 2006. Nanoemulsions: formation, structure and physical properties. *J of Phys: Condens Matter*, 18, 635-666.
7. Gutierrez JM, Gonzalez C, Maestro A, Sole I, Pey CM, Nolla J. 2008. Nano-emulsions; New applications and optimization of their preparation. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 13, 245-251.
8. Solans C, Izquierdo P, Nolla J, Azemar N, Garcia-Celma MJ. 2005. Nano-emulsions. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 10, 102-110.
9. McClements J, Takhistov P, Weiss J. 2006. Functional materials in food nanotechnology. *J Food Sci*, 71(9), 107-116.
10. Acosta E. 2009. Bioavailability of nanoparticles in nutrient and nutraceutical delivery, *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 14, 3-15.
11. Augustin MA, Sanguansri P. 2006. Nanoscale materials development - a food industry perspective. *Trends Food Sci Technol*, 17, 547-556.
12. Velikov K.P, Pelan E. 2008. Colloidal delivery systems for micronutrients and nutraceuticals. *Soft Matter*, 4, 1964-1980.
13. Zuelli F, Belser, E, Schmid D, Liechti C, Suter F. 2006. Preparation and Properties of Coenzyme Q10 Nanoemulsions. *Cosmetic Sci Technol*, 40 - 46.
14. Chaudhry Q, Scotter M, Blackburn J, Ross B, Boxall A, Castle L, Aitken R, Watkins R. 2008. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Add. Contam.*, 25(3), 241-258.
15. Shefer A, Shefer S. 2005. The Application of Nanotechnology in the Food Industry, www.foodtech-international.com (accessed 8 May 2009).
16. Wang X, Jiang Y, Wang YW, Huang MT, Ho CT, Huang Q. 2008. Enhancing anti-inflammation activity of curcumin through O/W nanoemulsions. *Food Chem*, 108, 419-424.
17. Ribeiro HS, Chu BS, Ichikawa S, Nakajima M. 2008. Preparation of nanodispersions containing β-carotene by solvent displacement method. *Food Hydrocoll.*, 22, 12-17.
18. Chen CC, Wagner G. 2004. Vitamin E Nanoparticle for beverage applications. *Chem Eng Res. Des.*, 82, 1432-1437.
19. Joseph T, Morrison M. 2006. Nanoforum Report: Nanotechnology in Agriculture and Food. Institute of Nanotechnology. www.nanoforum.org/dateien/temp/nanotechnology (accessed 8 May 2009).
20. Chau CF, Yen GC, Wu SH. 2007. The development of regulations for food nanotechnology. *Trends Food Sci Technol*, 18, 269-280.