

**T.C.**  
**İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KAYISI NEKTARININ NANOEMÜLSİYE  $\alpha$ -TOKOFEROL İLE  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**



**YUNUS İZCİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**HAZİRAN 2019**

**T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KAYISI NEKTARININ NANOEMÜLSİYE  $\alpha$ -TOKOFEROL İLE  
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**



**YUNUS İZCİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**HAZİRAN 2019**

Tezin Başlığı: “**Kayısı Nektarının Nanoemülsiyeye  $\alpha$ -Tokoferol ile Zenginleştirilmesi**”

Tezi Hazırlayan: Yunus İZCİ

Sınav Tarihi: 21.06.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Gıda Bilimleri Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

#### **Sınav Jüri Üyeleri**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gökhan DURMAZ** .....  
İnönü Üniversitesi

**Doç. Dr. Sibel ULUATA** .....  
İnönü Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Zeynal TOPALCENGİZ** .....  
Muş Alparslan Üniversitesi

**Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL**  
Enstitü Müdürü



*Değerli Annem ve Babama...*

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kayısı Nektarının Nanoemülsiyeye  $\alpha$ -Tokoferol İle Zenginleştirilmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

YUNUS İZCİ



# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## KAYISI NEKTARININ NANOEMÜLSİYE $\alpha$ -TOKOFEROL İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Yunus İzci

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

76 + xi sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. Gökhan DURMAZ

Kayısı; içerdiği şeker, lif,  $\beta$ -karoten, likopen ve  $\beta$ -kriptoksantin gibi karotenoidler, fenolik bileşikler, pektin, vitaminler ve minerallerden dolayı zengin besin içeriğine sahip bir meyvedir. Türkiye, Dünyanın en büyük Kayısı üreticisi konumundadır ve bu tarım ürününden önemli ekonomik girdi sağlanmaktadır. Ülkemizde üretilen kayısının çoğu kurutularak değerlendirilmekte, kalan kısmın önemli bir bölümü taze olarak veya meyve nektarına işlenerek tüketime sunulmaktadır.

Bu çalışmada kayısı nektarının  $\alpha$ -tokoferol (vitamin E) ile zenginleştirilmesi amaçlanmıştır. Kayısı meyvesi E vitamini bakımından fakirdir ve sudaki düşük çözünürlüğünden dolayı meyve nektarına direkt ilavesi mümkün değildir. Bu teknolojik ihtiyaca cevap verebilmek için, bu çalışmada, gıdalarda kullanımına izin verilen polioksietilen sorbitan türevi yüzey aktif maddeler (Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80) kullanılarak  $\alpha$ -tokoferol nanoemülsiyonları hazırlanmış ve kayısı püresine ilave edilerek kayısı nektarı üretilmiştir. Emülsiyon oluşturma aşamasında; yüzey aktif madde tipi ve miktarının ve uygulanan sonikasyon süresinin  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesine, stabilitesine, emülsiyon partikül büyüklüğü ve yüküne etkisi belirlenmiştir.  $\alpha$ -Tokoferol yükleme kapasitesi, HPLC analizi ile belirlenmiş ve en yüksek değer % 0.4 Tween-20 varlığında 4 dakika süreyle sonike edilmiş örnekte ölçülmüştür. % 0.4 yüzey aktif madde kullanılarak oluşturulan nanoemülsiyonlar içerisinde en küçük partikül çapı Tween-20 (145,7 nm) kullanılan örneklerde gözlenmiştir. Farklı Tween tipleri ile hazırlanan  $\alpha$ -tokoferolce zenginleştirilmiş kayısı nektarları 3 aşamalı GIT (Gastrointestinal sistem) modelinden geçirilmiş ve  $\alpha$ -tokoferolün biyogeçişliliği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, tüm Tween tiplerinin kontrol örneğine göre daha yüksek biyogeçişlilik sağladığı belirlenmiştir ve en yüksek değerler Tween-20 örneğinde ölçülmüştür. Tween-20 örneği, kayısıda doğal olarak bulunan  $\beta$ -karoten'in biyogeçişliliği bakımında da diğer örneklerle ve kontrole göre daha yüksek sonuçlar vermiştir.

Sonuç olarak, kayısı nektarına oldukça düşük düzeylerde katılan gıda olarak kullanılabilir yüzey aktif maddelerin varlığında, hem ilave edilen  $\alpha$ -tokoferolün fiziksel stabilizasyonunun sağlanabildiği, hem de gerek  $\alpha$ -tokoferol, gerekse de  $\beta$ -karoten'in biyogeçişliliğinin arttığı görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELELER: Kayısı nektarı, Yüzey aktif madde,  $\alpha$ -tokoferol, E vitamini, Zenginleştirme, Nanoemülsiyon

## ABSTRACT

Master Thesis

### FORTIFICATION OF APRICOT NECTAR WITH NANO-EMULSIFIED $\alpha$ - TOCOPHEROL

Yunus İzci

Inonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Food Engineering

76 + xi pages

2019

Supervisor: Prof. Dr. Gökhan DURMAZ

Apricot; is a nutritious fruit due to; sugars, fiber, carotenoids such as  $\beta$ -carotene, lycopene and  $\beta$ -cryptoxanthine, phenolic compounds, pectin, vitamins and minerals it contains. Turkey, is the world's largest producer of Apricot and gain an important input from this production. Most of the apricots produced in our country are evaluated by drying, and a significant portion of the rest is consumed as fresh or processed into fruit nectar.

In this study, it was aimed to enrich apricot nectar with  $\alpha$ -tocopherol (vitamin E). Apricot fruit is poor in vitamin E and due to its low solubility in water, it is not possible to add this vitamin to fruit nectar directly. In order to meet this technological need,  $\alpha$ -tocopherol nanoemulsions were prepared by using food grade surfactants namely polyoxyethylene sorbitan derivatives (Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80) and added to apricot puree to produce apricot nectar. In emulsion manufacture stage; the effect of type and concentration of surfactant and sonication time on; loading capacity, stability, particle size and charge were determined.  $\alpha$ -Tocopherol loading capacity was determined by HPLC analysis and the highest value was measured in the 4 min sonicated sample that was prepared in the presence of 0.4% Tween-20. The smallest particle diameter was also obtained in Tween-20 (145.7 nm) sample. The  $\alpha$ -tocopherol fortified apricot nectars prepared with different Tween types were passed through 3-stage GIT model and the bioaccessibility of  $\alpha$ -tocopherol and  $\beta$ -carotene was determined. According to the results, it was determined that all Tween containing samples had higher bioaccessibility compared to the control sample and the highest values were measured in Tween-20 sample. The Tween-20 sample also showed higher results in the bioaccessibility of  $\beta$ -carotene compared to other samples and control.

In conclusion, it was observed that in the presence of very low levels of food grade surfactants in apricot nectar, the physical stabilization of the added  $\alpha$ -tocopherol could be achieved and the bioaccessibility of both  $\alpha$ -tocopherol and  $\beta$ -carotene was improved.

**KEYWORDS:** Apricot nectar, Surfactant,  $\alpha$ -Tocopherol, Vitamin E, Fortification, Nanoemulsion

## TEŞEKKÜR

Tezimin her aşamasında bilgi ve tecrübesi ile yol gösteren, her konuda anlayışını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Gökhan DURMAZ'a;

Bu çalışma boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç.Dr. Sibel ULUATA'ya;

Tez çalışması ve yazımı süresince mevcut her türlü desteği sunan İnönü Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü hocalarıma;

Deneyisel çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan hocalarım Sayın Doç. Dr. Murat YILMAZTEKİN'e, Sayın Dr. Öğr. Üyesi İncilay GÖKBULUT'a ve Arş. Grv. Hacer GÜRKAN'a;

Çalışmalarım sırasında bana destek olan sevgili arkadaşlarım Cemile ALTAN ve Tamer ASLAN'a;

Tüm hayatım boyunca maddi manevi desteğini esirgemeyen ve bugüne gelmemi sağlayan sevgili AİLEM'e ve biricik kardeşim Hayrunnisa'ya;

Teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmayı maddi olarak destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Başkanlığına (Proje No:2016/113) ve çalışanlarına teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ÖZET .....                                                                          | i   |
| ABSTRACT.....                                                                       | ii  |
| TEŞEKKÜR.....                                                                       | iii |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                   | iv  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                        | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                               | ix  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                             | xi  |
| 1. GİRİŞ .....                                                                      | 1   |
| 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ .....                                       | 6   |
| 2.1. Kayısı .....                                                                   | 6   |
| 2.1. Kayısının meyve yapısı ve özellikleri.....                                     | 7   |
| 2.1.2. Kayısıdan elde edilen ürünler .....                                          | 10  |
| 2.1.3. Kayısı suyu (nektar) üretimi .....                                           | 10  |
| 2.2. $\alpha$ -tokoferolün yapısı ve özellikleri.....                               | 14  |
| 2.2.1. $\alpha$ -tokoferolün biyogeçişliliği ve insan sağlığı üzerine etkileri..... | 16  |
| 2.3. Emülsiyonlar .....                                                             | 19  |
| 2.3.1. Emülsifiyer maddeler.....                                                    | 26  |
| 2.3.2. Emülsiyonların bazı fizikokimyasal özellikleri .....                         | 29  |
| 2.3.2.1. Partikül Boyutu .....                                                      | 29  |
| 2.3.2.2. Partikül Yüğü (Zeta Potansiyeli) .....                                     | 30  |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                          | 32  |
| 3.1. Materyal .....                                                                 | 32  |
| 3.1.1. Kullanılan kimyasallar .....                                                 | 32  |
| 3.1.2. Kullanılan alet, ekipman, cihazlar .....                                     | 32  |
| 3.2. Yöntem.....                                                                    | 33  |
| 3.2.1. Kayısı püresinin (nektarının) eldesi .....                                   | 33  |

|          |                                                                                                 |    |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.2.   | $\alpha$ -tokoferol nanoemülsiyonlarının oluşturulması.....                                     | 33 |
| 3.2.2.1. | Tween tipi ve miktarının $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesine etkisinin belirlenmesi.....   | 36 |
| 3.2.2.2. | Tween tipleri için misel oluşumunun türbidimetrik olarak belirlenmesi.....                      | 36 |
| 3.2.2.3. | Sonikasyon süresinin $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesine etkisi .....                      | 36 |
| 3.2.2.4. | Isıl işlemin $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesine etkisi.....                               | 37 |
| 3.2.2.5. | $\alpha$ -tokoferol nanoemülsiyonlarının partikül büyüklüğü ve yükünün belirlenmesi.....        | 37 |
| 3.2.3.   | Nanoemülsiyon $\alpha$ -tokoferol ile zenginleştirilmiş kayısı nektarının eldesi.....           | 37 |
| 3.2.4.   | <i>In vitro</i> sindirim analizi.....                                                           | 39 |
| 3.2.4.1. | <i>In vitro</i> sindirim analizi prosedürü.....                                                 | 39 |
| 3.2.4.2. | <i>In vitro</i> sindirim ürünlerinde spektrofotometrik toplam karotenoid analizi                | 40 |
| 3.2.4.3. | <i>In vitro</i> sindirim ürünlerinde HPLC ile $\alpha$ -tokoferol analizi .....                 | 42 |
| 3.2.5.   | İstatistiksel analiz.....                                                                       | 43 |
| 4.       | ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....                                                           | 44 |
| 4.1.     | Nanoemülsiyon parametrelerinin belirlenmesi .....                                               | 44 |
| 4.1.1.   | Tween tipi ve miktarının belirlenmesi .....                                                     | 44 |
| 4.1.2.   | Misellerin oluşum konsantrasyonunun türbidimetrik olarak belirlenmesi ..                        | 46 |
| 4.1.3.   | $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesi üzerine sonikasyon süresinin etkisinin belirlenmesi..... | 49 |
| 4.2.     | Isıl İşlemin $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesi üzerine etkisi .....                        | 52 |
| 4.3.     | Nanoemülsiyonların Partikül Büyüklüğü ve Yüğü.....                                              | 54 |
| 4.3.1.   | Nanoemülsiyon partikül büyüklüğü.....                                                           | 54 |
| 4.3.2.   | Nanoemülsiyon partikül yükü ( $\zeta$ potansiyeli).....                                         | 58 |
| 4.4.     | <i>In Vitro</i> Sindirim Analizi ve Biyogeçişliliğin belirlenmesi .....                         | 60 |
| 4.4.1.   | $\beta$ -karoten biyogeçişliliğinin belirlenmesi .....                                          | 60 |
| 4.4.2.   | $\alpha$ -tokoferol biyogeçişliliğinin belirlenmesi.....                                        | 61 |
| 5.       | SONUÇ VE ÖNERİLER.....                                                                          | 64 |

|    |                 |    |
|----|-----------------|----|
| 6. | KAYNAKLAR ..... | 65 |
| 7. | EKLER.....      | 73 |
|    | ÖZGEÇMİŞ .....  | 76 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                     |                                                                  |
|---------------------|------------------------------------------------------------------|
| $\alpha$            | Alfa                                                             |
| $\beta$             | Beta                                                             |
| $\gamma$            | Gama                                                             |
| $\delta$            | Delta                                                            |
| $\zeta$             | Zeta (potansiyeli)                                               |
| $^{\circ}\text{Bx}$ | Briks derecesi                                                   |
| dk                  | Dakika                                                           |
| d.nm                | Çap nanometre                                                    |
| kHz                 | Kilohertz                                                        |
| $\mu\text{g}$       | Mikrogram                                                        |
| $\mu\text{m}$       | Mikrometre                                                       |
| MPa                 | Megapaskal                                                       |
| mV                  | Milivolt                                                         |
| nm                  | Nanometre                                                        |
| pH                  | Potential of Hydrogen; Hidrojen Gücü                             |
| ppm                 | Parts per million (milyonda bir kısım)                           |
| rpm                 | Revolution per minute (dakikada devir sayısı)                    |
| ANOVA               | Varyans (Değişkenlik) Analizi                                    |
| Abs                 | Absorbans                                                        |
| CMC                 | Critical Micellar Concentration (Kritik Misel Konsantrasyonu)    |
| FAOSTAT             | Food and Agriculture Organization of the United Nations          |
| GIT                 | Gastro Intestinal Tract (Gastrointestinal Sistem)                |
| HLB                 | Hydrophilic-Lipophilic Balance (Hidrofilik-Lipofilik Denge)      |
| HPLC-DAD            | Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi - Diyot Dizilim Dedektör |

|                   |                                                               |
|-------------------|---------------------------------------------------------------|
| HPLC-RF           | Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi – Floresans Dedektör  |
| IU                | International Unit (Uluslararası Birim)                       |
| CaCl <sub>2</sub> | Kalsiyum Klorür                                               |
| NaCl              | Sodyum Klorür                                                 |
| NaOH              | Sodyum Hidroksit                                              |
| Span 80           | Sorbitan monostearat                                          |
| TGK               | Türk Gıda Kodeksi                                             |
| THF               | Tetrahidrofuran                                               |
| TÜİK              | Türkiye İstatistik Kurumu                                     |
| USDA              | United States Department of Agriculture (ABD Tarım Bakanlığı) |
| USP               | United States Pharmacopeia (Amerikan Devlet Farmakopesi)      |
| UV-VIS            | Ultraviolet-Visible (Mor ötesi-Görünür bölge)                 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|            |                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. | Pulp Ve Nektar Üretimi Akım Şeması.....                                                                                                                                                                                                         | 13 |
| Şekil 2.2. | $\alpha$ - tokoferol ve tokotrienollerin kimyasal yapısı (a) $\alpha$ -tokoferol<br>(b) Tokotrienoller .....                                                                                                                                    | 15 |
| Şekil 2.3. | alfa tokoferol-alfa tokoferilkinon dönüşümü .....                                                                                                                                                                                               | 16 |
| Şekil 2.4  | Karışık misellerin içine girerek mukus tabakasından ve sonrasında epitelyum hücreleri tarafından çeşitli mekanizmalarla emilen bileşikler: Serbest yağ asitleri ve lipofilik aktif bileşikler.....                                              | 17 |
| Şekil 2.5. | Emülsiyon oluşumu ve bileşenlerinin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                      | 20 |
| Şekil 2.6. | Yağ içinde su ve su içinde yağ emülsiyonlarının şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                          | 21 |
| Şekil 2.7. | Yüksek enerji metodlarını kullanarak gıda nanoemülsiyonları üretmek için kullanılan çeşitli mekanik cihazların şematik gösterimi: (a)yüksek basınçlı homojenleştirici; (b) mikro akışkanlaştırıcı; (c) ultrasonik (prob) homojenleştirici ..... | 25 |
| Şekil 2.8. | Kritik misel konsantrasyonunun grafiksel gösterimi .....                                                                                                                                                                                        | 28 |
| Şekil 3.1. | İki aşamalı $\alpha$ -tokoferol nanoemülsiyonu üretimi akım şeması...                                                                                                                                                                           | 34 |
| Şekil 3.2. | Kayısı nektarının $\alpha$ -tokoferol ile zenginleştirilmesinde uygulanan analiz akım şeması.....                                                                                                                                               | 35 |
| Şekil 3.3. | Nanoemülsiyon $\alpha$ -tokoferol ile zenginleştirilmiş kayısı nektarı üretimi akım şeması .....                                                                                                                                                | 38 |
| Şekil 3.4. | Nanoemülsiyon $\alpha$ -tokoferol ile zenginleştirilmiş kayısı nektarı örnekleri.....                                                                                                                                                           | 39 |
| Şekil 3.5. | Simüle edilmiş ince bağırsak fazının santrifüjleme sonrasında elde edilen kısımların şematik görüntüsü .....                                                                                                                                    | 40 |
| Şekil 3.6. | Suya karşı mikroemülsiyon $\beta$ -karotenin kalibrasyon grafiği .....                                                                                                                                                                          | 41 |
| Şekil 3.7. | $\alpha$ -tokoferol biyogeçişliliğinin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafiği .....                                                                                                                                                     | 43 |
| Şekil 4.1. | Sabit Tween (% 0.4) derişimi kullanılarak oluşturulan emülsiyonların gösterimi.....                                                                                                                                                             | 44 |
| Şekil 4.2. | Tween tipi ve miktarının $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesine etkisinin belirlenmesi .....                                                                                                                                                  | 45 |

|             |                                                                                                                                           |    |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.3.  | Farklı Tween (20) konsantrasyonları kullanılarak oluşturulan emülsiyonlar için misel oluşumunun türbidimetrik gösterimi ...               | 47 |
| Şekil 4.4.  | Tween tipleri için misellerin oluşmaya başladığı konsantrasyonun belirlenmesi.....                                                        | 49 |
| Şekil 4.5.  | Sonikasyon süresinin $\alpha$ - tokoferol yükleme kapasitesine etkisinin belirlenmesi.....                                                | 50 |
| Şekil 4.6.  | Tween tipleri ile hazırlanan emülsiyonlarda ısıtma işleminin $\alpha$ - tokoferol yükleme kapasitesi üzerine etkisinin belirlenmesi ..... | 53 |
| Şekil 4.7.  | Tween çeşitlerinin nanoemülsiyon partikül büyüklüğü üzerine etkisinin belirlenmesi.....                                                   | 55 |
| Şekil 4.8.  | Tween 20 emülsiyonuna uygulanan sonikasyon işlemi süresinin partikül büyüklüğü üzerine etkisinin belirlenmesi ..                          | 55 |
| Şekil 4.9.  | Tween 20 derişiminin partikül büyüklüğü üzerine etkisinin belirlenmesi.....                                                               | 56 |
| Şekil 4.10. | Tween 20 kullanılarak hazırlanan emülsiyonların sonikasyon süresine bağlı partikül büyüklüğü değişiminin gösterimi.....                   | 57 |
| Şekil 4.11. | Tween 20 (% 0.4) ile hazırlanan nanoemülsiyon partikül dağılım grafiğı.....                                                               | 58 |
| Şekil 4.12. | Tween tipinin nanoemülsiyon partikül yükü ( $\zeta$ -potansiyeli) üzerine etkisi .....                                                    | 60 |
| Şekil 4.13. | Tween 80 (% 0.4) ile hazırlanan nanoemülsiyonun zeta ( $\zeta$ ) potansiyeli.....                                                         | 60 |
| Şekil 4.14. | Zenginleştirilmiş kayısı nektarlarının son sindirim ürünlerindeki $\alpha$ -tokoferole ait HPLC kromatogramı .....                        | 60 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|              |                                                                                                                      |    |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 2.1. | Kayısı ve kayısı ürünlerinin besin öğeleri .....                                                                     | 9  |
| Çizelge 2.2. | Meyve suyu tipleri ve özellikleri.....                                                                               | 12 |
| Çizelge 2.3. | Emülsiyon çeşitlerinin bazı özelliklerinin karşılaştırılması ....                                                    | 22 |
| Çizelge 2.4. | Bazı yüzey aktif maddelerin HLB değerleri .....                                                                      | 27 |
| Çizelge 2.5. | Bazı Tween çeşitlerine ait özellikler .....                                                                          | 27 |
| Çizelge 4.1. | Farklı Tween tiplerine ait zenginleştirilmiş kayısı nektarlarında $\beta$ -karoten biyogeçişlilik değerleri.....     | 61 |
| Çizelge 4.2. | Farklı Tween tiplerine ait zenginleştirilmiş kayısı nektarlarında $\alpha$ -tokoferol biyogeçişlilik değerleri ..... | 62 |

## 1. GİRİŞ

Kayısı; içerdği şeker, lif, yağ asitleri,  $\gamma$ -karoten,  $\beta$ -karoten, likopen ve  $\beta$ -kriptoksantin gibi karotenoidler, kateşin, epikateşin, rutin, klorojenik ve neoklorojenik gibi fenolik bileşikler, pektin, vitaminler ve mineraller bakımından zengin bir meyvedir (Akalın 2016)

Kayısı (*Prunus armeniaca L.*) Rosales takımının Rosaceae familyasının *Prunus* cinsine girer. Bu tür, zerdalinin (*P. armeniaca L.*) aşı ile çeşit halinde çoğaltılan bir kültür tipidir ve *Prunus L.* cinsi *armeniaca* (Lam.) cinsi altında 8 tür bulundurduğu bildirilmiştir. Türkiye dünyanın lider taze kayısı üreticisi konumundadır. Türkiye'deki kayısı ihracatının yaklaşık yarısını Malatya İl'i karşılamaktadır. Toplam üretimin %73'ü Hacıhaliloğluoğlu, %17'si Kabaası ve geri kalanı Soğancı, Hasanbey, Çataloğlu ve yabancı kayısı (zerdali) türleridir (Alan vd., 2013).

Türkiye, 2017 FAO verilerine göre yıllık yaş kayısı üretiminde 985 bin ton ile Dünya lideri konumundadır. Türkiye'yi 532 bin ton ile Özbekistan, 240 bin ton ile İran takip etmektedir. (FAOSTAT 2017). Yine 2017 yılı verilerine göre; dünyada toplam 285 bin ton taze kayısı ihracatının 89 bin tonu İspanya tarafından yapılırken, 64 bin ton ile Türkiye ikinci sırada, 45 bin ton ihracat ile İtalya üçüncü sırada yer almaktadır. Dünya'da toplam 111 bin tonluk kuru kayısı ihracatı yapılmakta olup, bunun 95 bin tonu (%85,6) Türkiye tarafından gerçekleştirilmiştir (Anonymous, 2018).

Dünya çapında kayısı ile markalaşma yolunda olan Türkiye ve özelde Malatya yöresi için, kayısıdan elde edilebilecek ürün çeşitliliği ve kalitesinin artırılması bu kapsamda ülkemiz yararına elde edilecek katma değer artırılması bakımından oldukça büyük önem taşımaktadır. Kayısının ve kayısıdan elde edilen ürünlerin besin değeri, raf ömrü, sağlığa faydalı fonksiyonel bileşenler gibi parametreleri iyileştirmek, uzun vadede ülkemizin bu alandaki liderliğini pekiştirecektir. Çoğunlukla taze olarak tüketilen kayısıdan, endüstriyel ölçekte; meyve nektarı, reçel, marmelat, vb. gibi ürünler de elde edilmektedir.

Kayısı üretimimizde kuru kayısı ihracatımız önemli bir yer tutmaktadır. Ancak kayısı nektarı, kayısı reçeli gibi endüstriyel ürünlerde maalesef aynı durum söz konusu

değildir (Akalin 2016). Ülkemizde artan miktarlarda üretimi yapılan kayısının fonksiyonel ve katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi için; kayısından elde edilen besinlerin gerek yapısına entegre edilecek fonksiyonel gıda bileşenleri gerekse bunların kayısı ile birlikte düşünülebilecek endüstriyel üretim proseslerinin tanımlanması gereklidir.

Fonksiyonel gıda bileşenleri, besin olmanın ötesinde çeşitli işlevlere sahip olan maddelerdir. Kayısının fonksiyonel bileşenleri arasında amino asitler, mineraller, flavonoidler, fitosteroller ve polifenolikler ve özellikle antioksidan aktivite ve biyoaktif etkileri ile yakından bağlantılı karotenoidler ve antosiyaninler bulunur (Jiri Sochor 2011)

Bazı önemli fonksiyonel gıda bileşenlerine örnek olarak; omega-3 yağ asitleri, askorbik asit, karotenoidler, diyet lifleri, steroller, tokoferoller, tokotrienoller verilebilir. Diğer yandan bu biyoaktif bileşenleri içeren gıdalar diyetinde yer alsa dahi genelde çok düşük miktarlarda bulundukları için ilgili gıda bileşeninin fonksiyonelliğinden yararlanma düzeyi düşük olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı fonksiyonel gıda bileşenleri bakımından çeşitli gıdaların zenginleştirilmesi ve bu bileşenlerin gıdaya entegrasyonunda kullanılacak proseslerin geliştirilmesi gıda biliminde giderek artan bir yaklaşımdır.

Vitamin E terimi gıdalarda, eczacılıkta ve kozmetik preparatlarında yaygın olarak kullanılabilen ve birçok doğal kaynaktan bulunan yağda çözünebilen bir gruba karşılık gelmektedir (Chiu 1992).

E Vitamini doğada sekiz farklı izomer biçimde, dört tokoferol ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) ve dört tokotrienol ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) olmak üzere bulunur. Hepsinde serbest radikalleri azaltmak için bir hidrojen atomu bağışlayabilen bir hidroksil grubu ve biyolojik zarlara nüfuz etmesine izin veren hidrofobik bir yan zincir olan bir kroman halkası bulunur. Diğerleriyle karşılaştırıldığında,  $\alpha$ -tokoferol insanlarda tercihen emilen ve biriken E vitamini türüdür (Rigotti 2007). Tokoferoller arasında,  $\alpha$  ve  $\gamma$  tokoferoller serumda ve kırmızı kan hücrelerinde,  $\beta$ ,  $\gamma$  ve  $\delta$  tokoferoller ise çok düşük serum

konsantrasyonlarında bulunur. Bunun temel nedeni  $\alpha$ -tokoferolün diğer tokoferollere göre insan vücudunda metabolik olarak daha aktif bulunmasıdır (Rizvi vd., 2014).

Vitamin E grubu biyoaktif bileşenler içerisinde en önemli biyolojik olarak aktif form  $\alpha$ -tokoferoldür ve dolayısıyla bu form ticari ürünlerde kullanılma eğilimindedir. E vitaminin yararlı özelliklerine bağlı olarak gıdaların, içeceklerin ve tamamlayıcı diğer besinlerin E vitamini ile zenginleştirilmesi büyük önem kazanmıştır. Ancak E vitaminin gıdalara eklenmesinde kimyasal stabilite, düşük suda çözünürlüğü ve değişken biyoyararlanımı nedeniyle bazı zorlukların ortaya çıkması muhtemeldir (D. J. McClements 2009).

Ancak iyi dizayn edilmiş bir taşıma sistemi, lipofilik biyoaktif bileşenleri ( $\alpha$ -tokoferol  $\beta$ -karoten gibi) ürünün kalitesini olumsuz olarak etkilemeyecek (görünüm, tat, tekstür ya da stabilite) bir formda enkapsüle etmeli, depolama sırasında kimyasal bozulmasını engellemeli ve sindirimden sonra biyoyararlanımını arttırmalıdır (Lesmes 2009). Bu tür taşıma sistemleri, enkapsüller mikroemülsiyonlar, nanomülsiyonlar, emülsiyonlar, katı lipid nanopartikülleri ve polimer partikülleri oluşturularak sağlanabilmektedir (Flanagan ve Singh, 2006; Matalanis vd., 2011; Velikov ve Pelan, 2008).

Sindirimden sonra zenginleştirici biyoaktif bileşenin yararlı biyolojik etkilerini gösterebilmesi için bu bileşenin yüksek bir biyoyararlanıma (biyolojik değer) sahip olması önem teşkil etmektedir.

Tipik olarak E vitamini önce gıda matriksinden ayrılmalı, sonra karmaşık miseller içerisinde dağılma ve son olarak ince bağırsakta epitelyum hücreleri tarafından emilmeden önce mukus tabakasına taşınmaları gerekir (Rigotti 2007, Ullrey 1972). Karmaşık (yada karışık) miseller; safra tuzları, safra ve pankreatik sıvılardaki fosfolipidler ve bununla birlikte trigliseridlerin lipaz ile sindirilmesi ile oluşan lipid sindirim ürünlerinden (serbest yağ asitleri ve monoaçilgliseroller) oluşmaktadır (Porter vd., 2007).

Ayrıca, biyoaktif lipofilik bir diğer antioksidan olarak göze çarpan  $\beta$ -karoten, birçok meyve ve sebzede bulunan ve gıda endüstrisinde renklendirici olarak kullanılan doğal bir renk pigmentidir. Vücutta A vitamini öncülü olarak aktivite gösteren  $\beta$ -karoten, kardiyovasküler hastalıklara yakalanma riskini azaltabilen bir antioksidan

olarak vücutta önemli bir role sahiptir. Bu özellikler  $\beta$ -karoteni gıdalarda önemli fonksiyonlara sahip bir fonksiyonel bileşen yapmaktadır. Ancak  $\beta$ -karoten; hidrofobik yapısından dolayı sadece yağ ve organik solventlerde çözünebilen ve sulu ortamdaki çözünürlüğü oldukça düşük bir moleküldür (Hejri vd., 2013).

Vitamin E ester formunun ( $\alpha$ -tokoferol-asetat) serbest formundan daha az biyolojik değere sahip olduğu belirtilmiştir. Yani  $\alpha$ -tokoferol asetat absorpsiyon öncesi sindirim enzimleri tarafından (örneğin pankreatik esterazlar)  $\alpha$ -tokoferole dönüştürülmelidir. Bu nedenle E vitamininin ( $\alpha$ -tokoferol) biyolojik değerinde gözlenen varyasyonların sindirilmiş serbest ve esterifiye formları arasındaki kimyasal yapıdan kaynaklandığı düşünülebilir (Burton ve Traber, 1990).

Taşıma sistemlerinin geliştirilmesi ile  $\alpha$ -tokoferol, sudaki düşük çözünürlüğü ve değişen biyoyararlanımı gibi bazı sorunların üstesinden gelmemizi sağlayabilir. Bu amaçla,  $\alpha$ -tokoferol gibi fonksiyonel biyoaktif bileşenlerin kayısı nektarına entegrasyonundaki izlenecek yolun aynı zamanda kayısı nektarının bünyesinde hâlihazırda mevcut  $\beta$ -karoten gibi lipofilik özellikteki biyoaktif bileşenlerin de biyoyararlanımını arttıracakı düşünülmektedir.

Bir emülsiyon, birbiri içinde çözünmeyen iki fazın, (su veya yağ) 0.1 ila 100  $\mu$ m arasında değişen damlacıklar formunda bir emülsifiye edici ajan varlığında stabilize edilebilen termodinamik olarak dengesiz ve homojen olarak dağılan iki fazlı bir sistemdir. Emülsiyon edici maddeler, bu tür sistemlere stabilite kazandırabilir. Emülgatörler maddelere; akasya gamı gibi hidrofilik kolloidler, polioksietilen sorbitan türevleri ve sorbitan esterleri gibi noniyonik emülsifiyerler, bentonit ve veegum gibi geniş bir aralıkta yüzey aktif maddeler örnek olarak verilebilir (Jaiswal vd., 2015).

Mikroemülsiyonlar, tek tabakalı bir sistem ile stabilize edilmiş, termodinamik olarak stabil, şeffaf, düşük viskoziteli yağ ve su karışımlarıdır. Mikroemülsiyon ortamı, çözünürlük, stabilite ve biyoyararlanımı artırma kabiliyetinden dolayı ilaç taşıma sistemlerinden biyoaktif bileşenlerin nanoparçacık düzeyinde enkapsüle edilmesine kadar çeşitli uygulamalarda kullanılır (Mehta ve Kaur, 2011). Ayrıca, "nanoemülsiyon" terimi, 20-600 nm damlacık boyutu aralığında, bir yüzey aktif madde

ile stabilize edilmiş ince bir yağ / su veya su / yağ dispersiyonu olan bir mini emülsiyona karşılık gelir. Partikül boyutlarının küçük olması nedeniyle nanoemülsiyonlar genellikle şeffaftır (Jaiswal vd., 2015).

Kayısı nektarına dışarıdan eklenecek lipid karakterindeki  $\alpha$ - tokoferolün çeşitli emülsiye edici/enkapsüle edici ajanlarla kayısı nektarı gibi dispers bir sisteme entegre edilmesi bu çalışmanın konusunu teşkil etmektedir. Bu amaçla emülsifiye edici olarak polioksietilen sorbitan türevleri (Tween® serisi) yüzey aktif maddelerin miktar ve çeşidinin oluşturulan ön emülsiyondaki  $\alpha$ - tokoferol yükleme kapasitesine olan etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.  $\alpha$ - tokoferolle oluşturulan nanoemülsiyonların endüstriyel kayısı nektarı üretiminde kullanılan pastörizasyon normlarında testi, kayısı nektarının duyuusal özelliklerini etkilemeyecek türbiditesi, depo stabilitesi araştırılmış, parçacık büyüklüğü ve yükünü belirlemek içinse; partikül boyutu ve zeta potansiyeli analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca nanoemülsiyon  $\alpha$ - tokoferolün miseller içerisinde kayısı nektarı ile birleştirilmesi ile elde edilen zenginleştirilmiş kayısı nektarının in vitro koşullar altında  $\alpha$ - tokoferolün uğradığı değişiklik kantitatif olarak belirlenmek suretiyle simüle deney koşullarında  $\alpha$ - tokoferolün insan vücudundaki biogeçişliliği belirlenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Kayısı

Kayısı (*Prunus armeniaca* L.) Rosales takımının Rosaceae familyasının Prunoideae alt familyasının Prunus cinsine girer (Alpaslan ve Hayta, 2006; Cengiz, 2011). İnsanoğlu tarafından üretilen en eski tarım ürünlerinden biri olan kayısı Dünyanın hemen her kıtasında özellikle de ılıman iklime sahip bölgelerde yetiştirilmektedir (Akalın 2016).

Kayısı, köken olarak Çin'in kuzey ve kuzeydoğu bölgelerine dayanmaktadır. Dünyada en çok kayısı üretimi; sırasıyla Türkiye, Akdeniz ülkeleri (özellikle Cezayir, İtalya), Orta Asya, Rusya, ABD, İran, Irak, Afganistan, Pakistan ve Suriye'de gerçekleştirilmektedir (Can 2018, Raj 2012). Türkiye'de kayısı, Doğu Karadeniz Bölgesi ve Doğu Anadolu'nun yüksek bölgeleri hariç tüm bölgelerde yetiştirilmektedir. Ülkemiz üretiminin büyük bir kısmı Malatya, Erzincan, Iğdır, Mersin, Elazığ, Sivas, Kahramanmaraş, Kayseri, Niğde, Hatay ve Nevşehir gibi illerden sağlanmaktadır. Benzersiz bir tat ve aromaya sahip en kaliteli kayısı ise Malatya'da üretilmekte olup, Dünya kuru kayısı üretiminin % 65-70' i Malatya'dan sağlanmaktadır (Akalın 2016).

Ülkemiz Dünya kayısı üretiminde 1986'dan beri ilk sırada yer almaktadır. Ülkemiz Dünya'da her yıl üretilen toplam yaklaşık 4 milyon ton kayısının yaklaşık % 20.59'unu karşılarken kuru kayısı üretim ve ihracatında da Dünyada ilk sıradadır. Türkiye 2017 yılı kuru kayısı ihracatının %46,4'ünü ABD, Fransa, Rusya Federasyonu, Almanya, İngiltere ve Avustralya'nın yer aldığı altı ülkeye, yaklaşık 64 bin tonluk yaş kayısı ihracatının ise %80,7'sini Rusya Federasyonu ve Irak'a yapmıştır. Son yıllarda ülkemizden kayısı ihraç edilen ülke sayısı 100'e yaklaşmıştır. TÜİK bitkisel üretim tahminine göre; Türkiye'de 2018 yılında taze kayısı üretiminin bir önceki yıla göre zerdali dâhil %23,4 oranında azalış göstererek yaklaşık 771 bin ton olacağı tahmin edilmektedir (Can, 2018; Anonymous, 2018).

## 2.1.Kayısının meyve yapısı ve özellikleri

Kayısı; sert bir endokarp, etli bir mezokarp ve bir dış eksokarptan oluşmuş, üzeri tüylü, sarı-turuncu renkli, eriksi bir meyvedir (Akalin 2016).

Ülkemizde yetiştirilen başlıca kurutmalık kayısı çeşitleri; Hacıhaliloğlu, Kabaası, Hasanbey, Soğancı, Çataloğlu iken; Hacıhaliloğlu, çeşidi ağaçların kuvvetli olması, her yıl ürün vermesi, meyve kabuğunun ince olması nedeniyle son yıllarda daha çok rağbet kazanmıştır.

Malatya'da yetiştirilen kayısı meyvesinin % 75' ini eşsiz kaliteye sahip Hacıhaliloğlu çeşidi oluşturmaktadır. (Akalin 2016). Bu çeşidin orta irilikte, meyve et renginin sarı olması ve suda çözülen kuru madde (briks) miktarının yüksekliği gibi nedenlerle meyve suyu ve marmelat üretiminde kullanılan başlıca kayısı çeşididir. Bununla birlikte kükürtleme işlemine daha uygun ve dayanıklı olan Hacıhaliloğlundan daha iri boylardaki Kabaası çeşidi de sıkça tercih edilmeye başlanmıştır (Can 2018). Hacıhaliloğlu çeşidi, oval, orta boyutta (~40 gr), turuncu renkte, oldukça tatlı, su içeriği düşük, çözünür kuru madde miktarı yüksek (%26), asitliği düşüktür (yaklaşık % 0.3) ve meyve et / tohum oranı yaklaşık 14 olup, çekirdeği tatlıdır (Demirtaş vd., 2010; Akalin, 2016).

Kayısının besinsel bileşimi Çizelge 2,1'de verilmiştir. Kayısı, karbonhidrat, polifenol, karotenoid, C ve K vitamini, tiamin, niasin, demir, organik asit, fenol ve uçucu bileşenler açısından oldukça zengindir (Raj vd., 2012).

Bir çalışmada Malatya yöresinde yetiştirilen 6 tip kayısı için meyve yoğunluğu geometrik ortalama çap, nem içeriği, ham protein, ham yağ, ham lif, kül, kuru madde, pH, asit içeriği gibi bazı özellikler araştırılmış ve analiz sonuçlarına göre; nem içerikleri sırasıyla % 83.27 (zerdali),% 77.79 (çataloğlu),% 82,1 (hacıhaliloğlu),% 79,79 (hasanbey),% 82,31 (soğancı) ve% 77,37 (kabaası) olarak belirlenmiştir. Tamamen olgunlaşmış meyveler incelenmiş ve protein % 2.8-4.29, yağ % 0.55- 3.12, lif % 0.77-2.41, pH 4.16-5.23, kül % 2.72-5.34, suda çözünür madde % 48.3-74.7, kuru madde % 16.73- 22.63 asitlik oranı % 4.16–5.23 ve % 0.17-0.79 (% malik) olarak belirlenmiştir. Tüm meyvelerin yüksek miktarda K (20.791–33 364 ppm), P (1436.49-

2643.42 ppm), Ca (843.28–1896.53 ppm), Na (773.95-1129.74 ppm) ve Mg (402.82–765.62 ppm) içerdği saptanmıştır (Haciseferoğulları vd., 2007).

Bir başka çalışmada HPLC ile kayısıda vitamin ve selenyum analizi gerçekleştirilmiştir. C vitamini, E vitamini ( $\alpha$ -tokoferol),  $\beta$ -karoten ve selenyum miktarının taze ve kuru kayısının yetiştiği bölgelere bağlı olarak değiştiği bildirilmiştir. Selenyum ve  $\beta$ -karoten miktarının kuru kayısıda, taze kayısıya nazaran 3-4 kat fazla olduğu da rapor edilmiştir (Munzuroğlu vd., 2003). Ayrıca analiz sonuçları; bir gram taze kayısıda vitamin A (0.109–0.192  $\mu$ g), vitamin C (47.9-71.4  $\mu$ g), vitamin E (0.189-0.328  $\mu$ g),  $\beta$ -karoten (14.6–20.2  $\mu$ g), selenyum (0.084-0.124  $\mu$ g) olarak verilmiştir. Üstelik kuru kayısıda  $\beta$ -karoten ve selenyum için bu değerlerin 3-4 katının varlığı saptanmıştır. (Munzuroğlu vd., 2003)

**Çizelge 2.1.** Kayısı ve kayısı ürünlerinin besin öğeleri (100 g) (Sinha N. K. 2012)

| Besin            | Birim | Taze Kayısı | Konserve Kayısı <sup>a</sup> | Dondurulmuş Kayısı <sup>b</sup> | Kuru Kayısı <sup>c</sup> | Kayısı Nektarı <sup>d</sup> |
|------------------|-------|-------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| Su               | g     | 86.35       | 77.56                        | 73.3                            | 30.89                    | 84.87                       |
| Enerji           | kcal  | 48          | 83                           | 98                              | 241                      | 56                          |
| Protein          | g     | 1.40        | 0.64                         | 0.7                             | 3.39                     | 0.37                        |
| Yağ              | g     | 0.39        | 0.11                         | 0.1                             | 0.51                     | 0.09                        |
| Doymuş yağ asidi | g     | 0.027       | 0.007                        | 0.007                           | 0.017                    | 0.006                       |
| Karbonhidrat     | g     | 11.12       | 21.31                        | 25.1                            | 62.64                    | 14.39                       |
| Lif              | g     | 2           | 2.7                          | 2.2                             | 7.3                      | 0.6                         |
| Şeker            | g     | 9.24        | 18.65                        | -                               | 53.44                    | 13.24                       |
| A vitamini       | IU    | 1926        | 2924                         | 1680                            | 3604                     | 1316                        |
| C vitamini       | mg    | 10          | 3.1                          | 9                               | 1                        | 17.6                        |
| Tiamin           | mg    | 0.03        | 0.021                        | 0.02                            | 0.015                    | 0.009                       |
| Riboflavin       | mg    | 0.04        | 0.024                        | 0.04                            | 0.074                    | 0.014                       |
| Niasin           | mg    | 0.6         | 0.376                        | 0.8                             | 2.589                    | 0.26                        |
| Pantotenik asit  | mg    | 0.24        | 0.092                        | 0.2                             | 0.516                    | 0.096                       |
| B6 vitamini      | mg    | 0.054       | 0.055                        | 0.06                            | 0.143                    | 0.022                       |
| Folik asit       | mcg   | 9           | 2                            | 2                               | 10                       | 1                           |
| E vitamini       | mg    | 0.89        | 0.89                         | -                               | 4.33                     | 0.31                        |
| K vitamini       | mcg   | 3.3         | 3.3                          | -                               | 3.41                     | 1.2                         |
| Kalsiyum         | mg    | 13          | 10                           | 10                              | 55                       | 7                           |
| Demir            | mg    | 0.39        | 0.3                          | 0.9                             | 2.66                     | 0.38                        |
| Magnezyum        | mg    | 10          | 7                            | 9                               | 32                       | 5                           |
| Fosfor           | mg    | 23          | 13                           | 19                              | 71                       | 9                           |
| Potasyum         | mg    | 259         | 143                          | 229                             | 1162                     | 114                         |
| Sodyum           | mg    | 1           | 4                            | 4                               | 10                       | 3                           |
| Çinko            | mg    | 0.2         | 0.11                         | 0.1                             | 0.39                     | 0.09                        |
| Bakır            | mg    | 0.078       | 0.079                        | 0.064                           | 0.343                    | 0.073                       |
| Manganez         | mg    | 0.077       | 0.052                        | 0.05                            | 0.235                    | 0.032                       |

a: Az şekerli

b: Dondurulmuş, şekerli

c: Kükürtlü

d: Konserve

Yüksek miktarda A ve C vitamini içeren ve fenolik maddeler bakımından da oldukça zengin olan kayısı, bir A vitamini ve beta karoten kaynağı olarak bilinmektedir. Kayısı meyvesi çağala (yeşil, olgunlaşmamış kayısı) döneminde yüksek oranda C vitamini içerirken bu vitamin olgunlaşma ile birlikte azalmaktadır. Kayısı, yaş meyve iken %85, kurutulduğunda ise % 20-25 düzeyinde su ihtiva etmektedir. Yaş meyvede şeker oranı 11-12 g/100g meyve, ham selüloz 1.2 g/100g, potasyum 290 mg/100g, vitamin A 2616 IU/ 100g, sodyum 1.3 mg/ 100g bulunur. Kuru kayısıda ise; şeker 61 g/100g, ham selüloz 2.95 g /100g, potasyum 1000 mg / 100g, 10000 IU

Vitamin A, sodyum 20 mg/100g olduğu bildirilmiştir. Suda çözünebilir kuru madde miktarı ise ağırlıkça, % 10-28 aralığındadır (Joshi vd., 1986; Cemeroğlu vd., 2001; Cengiz, 2011).

### **2.1.2.Kayısıdan elde edilen ürünler**

Kayısı taze olarak tüketildiği gibi kuru kayısı olarak, konserve, nektar, reçel, marmelat, jöle, komposto, meyve suyu (veya konsantre), şerbet, kayısı tozu, pestil, pekmez, sirke, turşu ve likör olarak tüketimi de söz konusudur. Ticari açıdan önemli meyvelerden biri olan kayısı, dilimler halinde konserve edilir veya meyve suyu olarak işlenir. Kuru kayısı üretiminde ağırlıklı olarak Malatya'da yetişen çeşitler kullanılır. Türkiye’de kayısı doğal kurutma (gün kurusu) ve kükürtleme (kükürtlenmiş kayısı) olmak üzere iki şekilde kurutulmaktadır. Avrupa Birliği kuru kayısının maksimum kükürt miktarını 2000 ppm, Kanada 2500 ppm, ABD 3000 ppm ve Türkiye 2000 ppm ile sınırlamaktadır (Ercişli 2009).

Ülkemizde üretilen kayısının önemli bir bölümü kuru kayısı olarak değerlendirilmekte, kurutmalık dışında kalan kayısı ise genellikle sofralık ve meyve suyu sanayinde değerlendirilmektedir (Anonymous, 2018).

### **2.1.3.Kayısı suyu (nektar) üretimi**

Meyve suyu ve meyve suyu içeren diğer içeceklerin birbirinden ayırım esası doğal meyve suyunun sulandırılma oranına dayanmaktadır. Buna göre; “meyve suyu” hiç sulandırılmamış, herhangi bir katkı içermeyen, %100 oranında meyveden kaynaklanan içecek, “meyve nektarı” ise doğal meyve suyunun, pulpunun veya meyve püresine su ile belli bir sınıra kadar seyreltilmesi, şeker ve asit ilavesi ile meyvenin duyuşal özelliklerini tekrar kazandırmak üzere hazırlanan içeceklerdir (Cemeroğlu, 2013).

Meyve suyu üretimi; berrak ve bulanık tip olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Berrak meyve suyu üretiminde durultma ve filtrasyon işlemi uygulanmaktadır. Elma, üzüm, vişne ve nar berrak tip meyve suyuna işlenmektedir. Bulanık tip meyve suyu; palper (finisher) veya citrus ekstraktörleri ile üretilmektedir. Bu tip meyve suyunun hazırlanmasında meyve suyuna göre değişmekle birlikte şeker şurubu, sitrik asit,

askorbik asit kullanılmakta, filtrasyon işlemi uygulanmamaktadır. Bulanık tip meyve suyu (nektar) üretilen meyveler; şeftali, kayısı, erik, domates, sitrus ve armuttur (Anonymous, Gıda Bilimi 2019). Meyve tipine göre meyve suyu özellikleri Çizelge 2.2’de gösterilmiştir. Pulpa işlenen meyvelerin başında gelen kayısı, başlıca nektar ve marmelat üretiminde kullanılır. Pulp üretimi için yoğun renkli ve aromalı tam olgun kayısılar kullanılmaktadır. Kayısılarda suda çözünmeyen kuru madde % 1.1-2.5, çözünen kuru madde (briks) %11-15, toplam asitlik %0.6-1.0,  $\beta$ -karoten 0.3-4.8 mg /100 mg civarındadır (Cemeroğlu vd., 2001; Cemeroğlu, 1990).

Kayısı suyu denilince akla ilk gelen kayısı nektarıdır. Kayısı nektarı üretiminde kayısı meyvesi, termal bir pervane içerisinde 98.9 °C sıcaklığa maruz bırakılır ve posa makinesine gönderilen kayısılar, kabuklarından ayrılması için preslenir. Filtrasyon işleminden kalan meyve suyunun buharlaşma için nektar odasına gönderildikten sonra burada su ve sitrik asit ilave edilerek aseptik olarak paketlenir (Akalin 2016).

Kayısı nektarı ve püresi çoğunlukla bebek mamalarında kullanılır. Kayısı meyve suyu üretim yöntemi şeftali ile aynıdır. Pektinolitik enzimlerin kullanımı (pektinesteraz ve poligalakturonaz) kayısı püresinin sıvılaştırılmasına ve meyve suyu ekstraksiyonuna yardımcı olur ve nektar halindeki kayısının suyundan ayrılması sağlanır. Böylece elde edilen meyve suları daha yüksek çözünür katılar, toplam şeker ve asitlik, fakat daha düşük ham ürün lif ve C vitamini kayısı suyu konsantre olarak işlenebilir. Son yıllarda kayısı nektarı kullanımı meyve suyu karışımlarında/kokteyllerde popüler hale gelmiştir (Sinha vd., 2012). Endüstriyel olarak kayısı suyunun (nektarının) üretim akım şeması Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

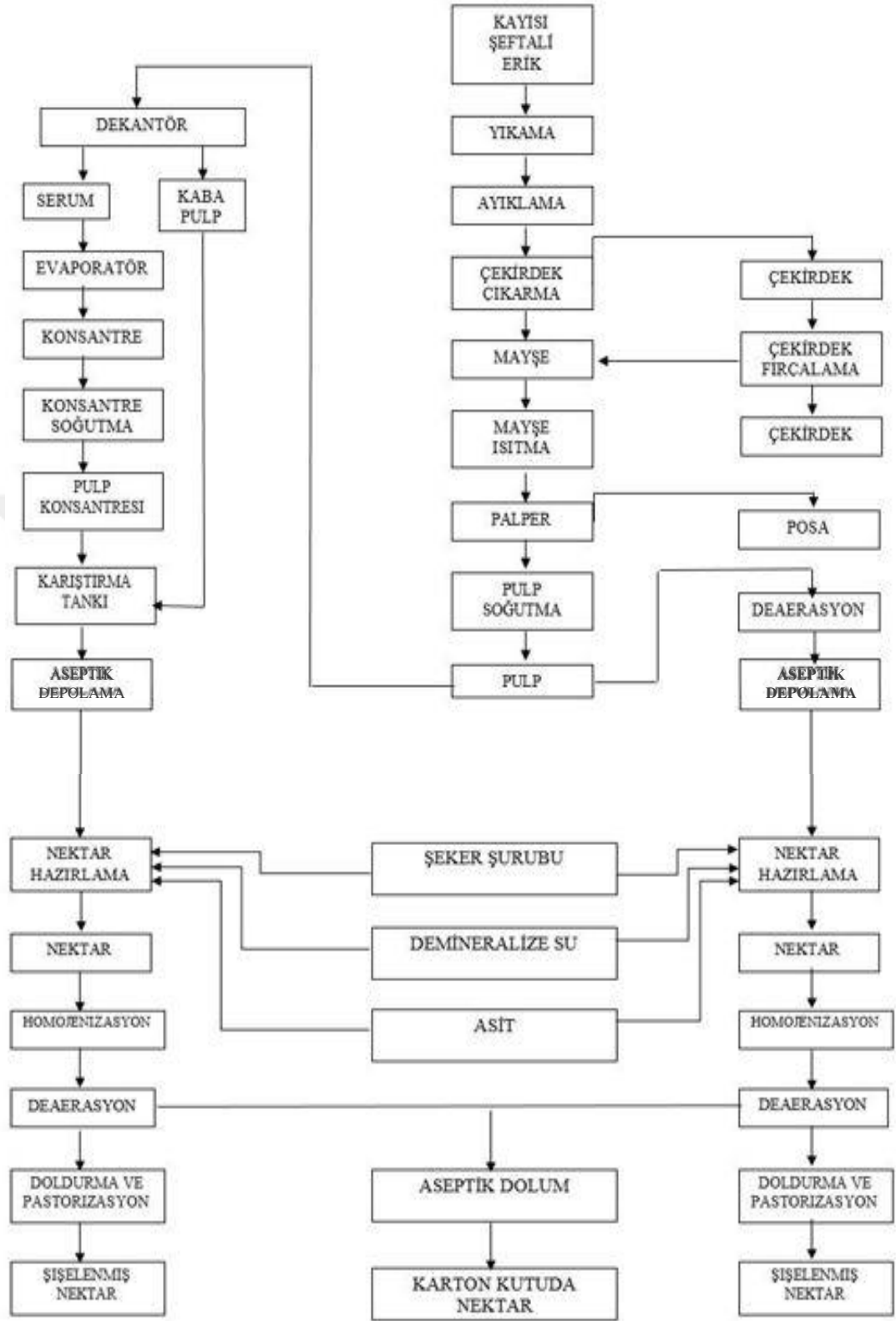
**Çizelge 2.2.** Meyve suyu tipleri ve özellikleri (B. Cemeroğlu 1990)

| Meyve Suyu Tipi          | Meyve Oranı<br>En Az (%) | İçecek Örnekleri                                                           |
|--------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Meyve Suyu               | 100                      | Elma, Üzüm, Portakal, Domates<br>Elma, Üzüm (%50)                          |
| Meyve Nektarı            | 25-50                    | Erik, Şeftali (% 40)<br><b>Kayısı</b> , Armut (%35)<br>Vişne, Sitrus (%30) |
| Meyve İçeceği<br>(Drink) | 6-30                     | Sitrus (%6)<br>Armut, Üzüm (%30)<br>Diğer (%10)                            |

Yeterli olgunluğa erişmiş, yabancı maddelerden arındırılmış kayısı, şeftali, erik gibi nektara işlenebilecek meyveler nektar üretiminde kullanılır.

Meyve suyu üretimine alınacak kayısılar fiziksel, kimyasal ve mikrobiyal temizliği amacıyla yıkanmaktadır. Yıkama işlemi 3 ayrı bölümden oluşur; suda bekletme (55-60 °C), yıkama ve durulama. Yıkama işleminin ardından kayısı yabancı madde, sap, yaprak ve çöplerinden ayrılmakta, çürük/ezilmiş kayısılar da seçilerek ayıklanmaktadır. Parçalanmış kayısılar mayşe halini alır ve özellikle enzimatik renk değişimlerine son derece fazla eğilim göstermektedirler. (Sinha vd., 2012; Cemeroğlu, 2013).

Parçalanarak yüzey alanı artan meyve 90-95°C 'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta tutulur. Isıl işlem uygulama süresi uzarsa meyve dokuları yumuşamakta ve bu yüzden presleme işlemi zorlaşmakta, meyve suyunun tadı değişmektedir (Horvath-Kerkai 2006).



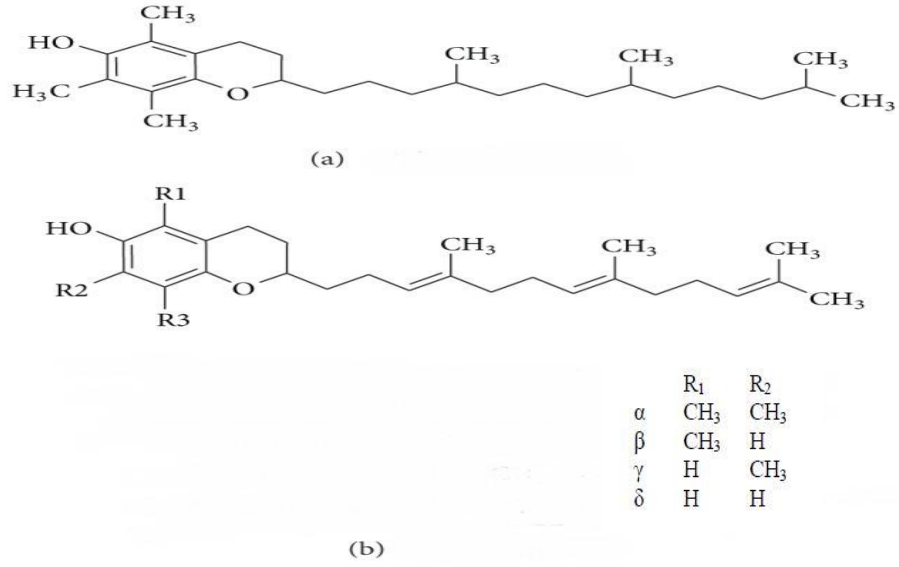
Şekil 2.1. Pulp Ve Nektar Üretimi Akım Şeması (Cemeroğlu, 2013)

Kayısı nektarlarında pulp oranı; en az %35, şeftali nektarlarında ise %40 olarak belirlenmiştir. Pulp oranı düştükçe nektarlarda serum ayrılma sorunu kendini daha fazla göstermektedir. Bazı ülkelerde serum ayrılmasını önlemek üzere, bazı emülgatörlerin ilavesi serbest bırakılmıştır. Elde edilen nektarlara şeker ve asit ilavesi ile duyusal denge sağlanmaktadır. Hazırlanmış kayısı nektarlarında çözünebilir kuru madde içeriği %13-15 olmakla birlikte asit içeriği 5-6 g/L dolayındadır. Nektar üretiminde daha çok sitrik asit kullanılsa da, tartarik ve malik asit gibi asitler de tercih edilmektedir. Endüstriyel ölçekte nektarlar %25-30 kuru madde düzeyinde konsantre edilebilirler. Meyve suyu ise genellikle konsantreye su ilave edilmesi ile üretilmektedir (Cemeroğlu, 2013).

## **2.2. $\alpha$ -tokoferolün yapısı ve özellikleri**

Tokoferoller tokoller grubunda, yağlarda doğal olarak bulunan antioksidan moleküllerdir. Tokoferoller sarımsı yağsı özellikte, yağda çözünen, oksitlenmeye karşı duyarlı, oksijensiz ısıya 200°C'ye kadar dayanabilen ve UV ışık altında parçalanabilen bileşiklerdir. Şekil 2.2'de tokoferollerin kimyasal yapısı gösterilmiştir. Tokotrienollerle birlikte genel olarak tokoller olarak adlandırılan bu bileşiklerde, bir kromanol baş ve fitil kuyruk mevcuttur. Tokoferoller yapılarındaki kromanol halkasındaki 5, 7 veya 8 pozisyonlarına metil (CH<sub>3</sub>) veya hidrojen (H) gruplarının bağlanmasına göre  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  olarak adlandırılırlar. Tokoferoller ve tokotrienoller E grubu vitamer konfigürasyonlarıdır (Atalan 2018, Filiz 2011).

Son yıllarda  $\alpha$ -tokoferol ile alakalı yapılan çalışmalar tokotrienollerin biyoaktif ve antioksidatif özelliklerinin keşfi ile tokotrienoller popülerliğini arttırmaktadır. (Radhakrishnan A. K. 2013) Şekil 2.2'de  $\alpha$ -tokoferol ve tokotrienollerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.



**Şekil 2.2.**  $\alpha$ -tokoferol ve tokotrienollerin kimyasal yapısı (a)  $\alpha$ -tokoferol (b) Tokotrienoller (Radhakrishnan vd., 2013)

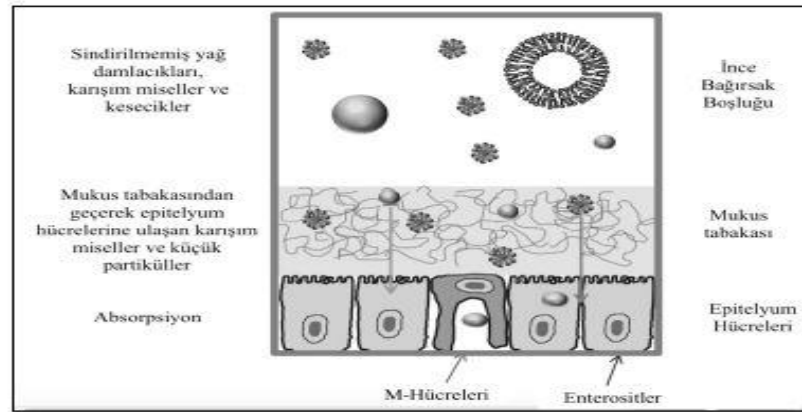
Tokoferoller bitkisel yağlarda 200-1000 mg / kg aralığında bulunan yağda çözünen ana vitamin olmakla birlikte insan vücudu için önemli bir antioksidandır. Bu bileşikler genellikle yağlı tohumlardan üretilir ve bitkisel yağlarda bulunan başlıca antioksidanlar içerisinde yer alır.  $\alpha$ -Tokoferol kanola yağında  $120.3 \pm 4.2$  mg / kg, ayçiçek yağında  $432.3$  mg / kg, mısır yağında  $173.0 \pm 82.3$  mg / kg, soya yağında  $71.3 \pm 6.4$  mg / kg bulunur. (Grilo vd., 2014)

Tokoferoller antioksidan etkilerini kromanol halkalarında bulunan bir hidrojen atomunu lipid radikaline vererek göstermektedir. Lipid radikali stabil hale gelirken kendisi tokoferoksil radikaline dönüşmektedir, ancak bu radikal lipid radikaline göre oldukça karardır. Tokoferoksil radikali ise önce tokoferona, sonra tokoferol kinona dönüşerek radikal süpürme döngüsünü tamamlamaktadır.  $\alpha$ -tokoferolün rejeneratif özelliğe sahip son oksidasyon ürünü olan  $\alpha$ -tokoferolkinon kararlı bir bileşiktir (Şekil 2.3) (Min ve Boff, 2002).



iyileştiren yapılar oluşmaktadır. Karışık miseller genellikle miseller ve kesecikler içerisinde safra tuzlarından, fosfolipitlerden, serbest yağ asitlerinden ve yağda çözünen vitaminler gibi lipofilik bileşiklerden oluşan sıvı kristalleri içermektedirler (Şekil 2.4). Karışık miseller lipofilik biyoaktif bileşikleri lümen adı verilen bağırsak boşluğundan mukus tabakasına transfer eder ve absorbe edildikleri epitelyum hücrelerine ulaştırırlar. Mukus tabakası yaklaşık 400 nm çaplı gözenekler bulunduran polimerik jel bir ağısı yapıda olduğu için bir elek misali görev yaparak büyük partiküllerin geçişini engeller ve küçük partiküllerin emilimini sağlar (Şişlioğlu 2019).

Tokoferollerin ve tokotrienollerin sindirimi lipitlere benzer ve önce safra tuzlarıyla emülsifikasyonu gerçekleştirerek karışık miseller içine eklenirler ve tokoferollerin daha sonra enterositler tarafından bağırsaktan taşınması gerçekleşir. Bu hücrelerde, tokoferoller, şilomikronlara dahil edilir ve lenfatik sistem tarafından taşınır. Şilomikronlar kan dolaşımına ulaşır ve burada trigliseritler gibi lipoprotein lipaz tarafından hidrolize edilir. Tokoferoller, kalan şilomikronlar tarafından karaciğere ulaşır ve  $\alpha$ -tokoferol, tercihen  $\alpha$ -tokoferol taşıyıcı protein ( $\alpha$ -TTP) ile daha fazla afinite gösteren VLDL (çok düşük yoğunluklu lipoproteinlere) dahil edilir. Bu nedenle  $\alpha$ -tokoferol, plazma ve dokularda diğer tokoferollere göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunan izomerdir (Grilo vd., 2014; Fu vd. 2014).



**Şekil 2.4.** Karışık misellerin içine girerek mukus tabakasından ve sonrasında epitelyum hücreleri tarafından çeşitli mekanizmalarla emilen bileşikler: Serbest yağ asitleri ve lipofilik aktif bileşikler (Şişlioğlu 2019)

$\alpha$ - tokoferol gıda muhafazasında ve hastalık önlemede önemli roller üstlenmektedir.  $\alpha$ - tokoferolün karaciğerdeki kolesterol üretimini azaltmada, bazı kanserlere karşı koruma, vücudun bağışıklık sistemini güçlendirmede ve hücrel yaşlanmayı azaltmada etkili olduğu bildirilmiştir (Atalan 2018).

$\alpha$ - tokoferol, büyükbaş hayvanlar ve kümes hayvanlarında yavru üretimi için gereklidir, ancak insanlarda doğurganlık için gerekli olduğuna dair bir bilgi bulunmamaktadır. Günlük vitamin E gereksinimi vücut ağırlığının kg başına yetişkinler için 0,1-0,2 mg ve süt emen çocuklar için 0,5 mg kadar olduğu belirtilmiştir. Diğer vitaminlerde olduğu gibi yüksek dozda tokoferol alımı kolaylıkla toksik etkiye neden olmadığı halde; tablet halinde E vitamininin çok fazla alınması durumunda zehirlenme gibi toksik etkiler görülebildiği belirtilmiştir (Filiz 2011). Türk Gıda Kodeksi (TGK) Takviye Edici Gıdalar Tebliği'ne göre günlük  $\alpha$ - tokoferol alım limiti 4-10 yaş arası için 135mg, 11 yaş ve üzeri için 270 mg olarak belirlenmiştir (Anonymous, 2013).  $\gamma$ - tokoferol, günlük diyetle bol bulunan tokoferoldür; ancak, yalnızca  $\alpha$ - tokoferol, günlük E vitamini gereksinimi ile doğrudan ilgilidir, bu da bu vitamini diyetten elde edilen en zor besinlerden biri yapar. Amerika Birleşik Devletleri'nde erkeklerin sadece % 8'i ve kadınların % 2'si  $\alpha$ - tokoferol tahmini ortalama gereksinime ulaşmaktadır (Grilo vd., 2014).

E vitamini diğer tokoferoller içerisinde en güçlü antioksidan olması nedeniyle hücrelerdeki protein sentezi, membran oluşumu gibi son derece önemli işlevleri oksidasyon riskine karşı koruyarak kolaylaştırır. Serbest radikallere karşı güçlü bir antioksidan olan alfa tokoferolün biyolojik aktivitesi  $\beta$ -,  $\gamma$ - homologlarının iki katı ve  $\delta$ - homologunun 100 katıdır (Önal 2002).

Bazı meyve ve sebzelerin  $\beta$ -karoten ve  $\alpha$ - tokoferol içeriklerinin *in vitro* koşullarda test edildiği bir çalışmada insan sindirim sistemi simüle edilmiş ve  $\alpha$ - tokoferolün biyoyeçişlilik oranı ortalama %17  $\gamma$  - tokoferolünki ise %14 olarak belirlenmiştir (Lorencio vd., 2007).

Yang ve McClements'in (2013) yaptığı bir çalışmada  $\alpha$ - tokoferolün biyoyeçişliliğinin aynı tip uzun zincirli yağ asitleri ile birlikte emülsiyeye edildiğinde tek

başına asetat esteri formundan yaklaşık iki kat daha fazla biyogeçişlilik değerine olduğu saptanmıştır (Yang ve McClements, 2013).

Karotenoidlerin ve  $\alpha$ -tokoferolün biyogeçişliliğinin araştırıldığı bir çalışmada  $\alpha$ -tokoferol biyogeçişliliğinin diyet kaynağına bağlı olarak % 0.1 – 100 (beyaz ekmekte) aralığında değiştiği ve  $\alpha$  formunun  $\gamma$  formuna göre vücutta daha biyoerişilebilir olduğu gösterilmiştir (Reboul vd., 2006).

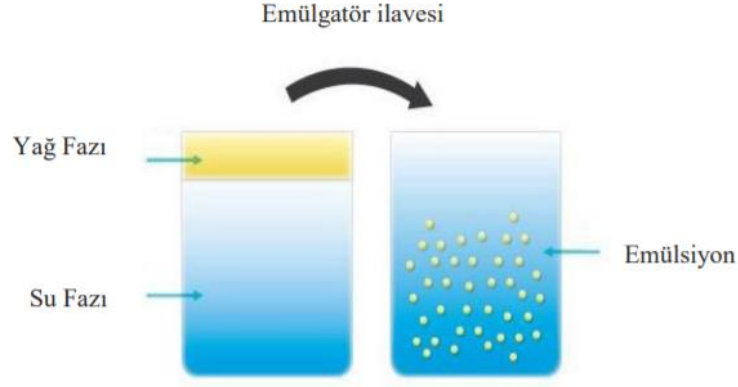
Bir diğer çalışmada  $\alpha$ -tokoferolün erkek sıçanlarda sadece üreme değil aynı zamanda organizmanın devamlılığı ve hücresel boyuttaki hasarların onarılması için de önemli bir etken olduğu ortaya konmuştur (Kara 2018).

$\alpha$ -Tokoferolün antioksidan etkinliğinin konsantrasyonuna bağlı olduğu belirtilen bir çalışmada  $\alpha$ -tokoferolün en etkili konsantrasyonları % 0,01-0,02 aralığında olduğundan bahsedilmiştir. Ayrıca Bitkisel yağlarla vücuda giren 500-1000 ppm düzeyindeki  $\alpha$ -tokoferolün prooksidan olarak davrandığı bildirilmektedir (Önal 2002).

### 2.3. Emülsiyonlar

Emülsiyonlar, birbiri içinde çözünmeyen iki fazdan birinin diğeri içinde, 0.1 ila 100  $\mu$ m arasında değişen damlacıklar halinde, bir emülsifiye edici ajan (emülgatör) mevcudiyeti ile stabilize edilebilen termodinamik olarak dengesiz iki fazlı sistemlerdir. Su fazı içinde yağ damlacıklarının bulunduğu sistem su içinde yağ emülsiyonu (Y/S), yağ fazı içinde su damlacıklarının bulunduğu model ise yağ içinde su (S/Y) emülsiyonu olarak adlandırılır (Jaiswal vd., 2015; Akalın, 2016).

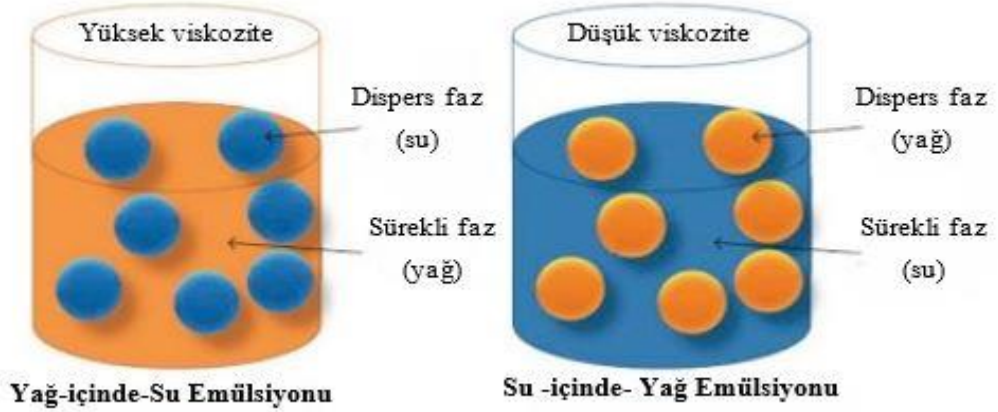
Emülsiyonlar genel olarak biri hidrofilik diğeri lipofilik özellikte olan iki sıvı fazdan oluşmuştur ve bu fazlar arasındaki yüzey geriliminin düşmesini sağlayan ara yüzeyde bulunan emülgatörden oluşmaktadır (Şekil 2.5) Emülgatör madde olarak sınıflandırılan yüzey aktif maddeler sayesinde lipofilik ve hidrofilik kısımların birbiri içinde damlacıklar halinde homojen olarak dağılması sağlanabilmektedir. Bu maddeler ayrıca emülsiyonların fizikokimyasal ve mikrobiyolojik kararlılığını artırmak için de kullanılabilmektedir (Ağgöl 2017).



**Şekil 2.5.** Emülsiyon oluşumu ve bileşenlerinin şematik gösterimi (Ağgöl 2017)

Su ve yağın aynı ortamda bulunduğu ortamda, yüksek sıcaklıklara çıkılarak emülsiyonların oluşturulmasıyla, iki farklı emülsiyon tipi mümkündür: daha çok kullanılma eğiliminde olan suda yağ emülsiyonu normal yağa kıyasla daha düşük görünür viskozite gösterir ve kullanımı daha sorunlu olan yağda su emülsiyonu yağa kıyasla daha yüksek viskoziteye sahiptir (Şekil 2.6). Emülsiyonlar, su ve yağın karışması ve emülsifiye edici maddelerin eklenmesi ve kuvvetli çalkalama gibi spontan emülsifikasyonu sağlayan düşük enerjili metodlarla oluşturulabileceği gibi, yüksek enerjili metodlar kullanılarak da oluşturulabilir (Zhang ve Chen, 2018; McClements ve Rao, 2011).

Emülsiyon oluşturma metodunda, ya yüksek enerji ya da düşük enerjili (spontane) veya her ikisinin kombinasyonu kullanılır. Düşük enerjili emülsiyon oluşturma metodunda ise sistemin hidrofilik - lipofilik denge (HLB) değerini etkileyen sıcaklık, elektrolit konsantrasyonu gibi faktörler değiştirilerek faz değişimi gerçekleştirilir (Akalin 2016).



**Şekil 2.6.** Yağ içinde su ve su içinde yağ emülsiyonlarının şematik gösterimi (Zhang ve Chen, 2018)

Emülsifikasyon, işleme veya depolama sırasında faz ayırma eğilimi gösteren sıvı gıdaların termodinamik ve fizikokimyasal dengesinin sağlanması için önerilen bir yöntemdir. Emülsiyonlar damlacık boyutuna (d.nm) göre sırasıyla ; makroemülsiyonlar (0.1-100  $\mu\text{m}$ ), nanoemülsiyonlar (20-200 nm) ve mikroemülsiyonlar (2-100 nm olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Çizelge 2.3.'de emülsiyonların bazı özellikleri verilmiştir (McClements ve Rao, 2011; Nesmerak ve Nemcova, 2006; Jaiswal vd. 2015; Akalın, 2016).

Emülsiyon bazlı gıda ürünleri görünüm, tat ve aroma, tekstür ve raf ömrü gibi fizikokimyasal ve duyu özellikleri bakımından farklılık gösterebilirler. Bu çeşitlilik, farklı türlerdeki gıda bileşenlerinden ve istenilen son ürünün karakteristik özelliklerini sağlamak için kullanılan proseslerden ileri gelmektedir. İstenilen kalite özelliklerine sahip emülsiyon bazlı gıda ürünlerinin üretimi, uygun kaliteli hammaddenin (su, yağ, emülsifiye edici ve koyulaştırıcı ajanlar, mineraller, asitler, vitaminler, aromalar, renk maddeleri) ve işleme koşullarının (karıştırma, homojenizasyon, pastörizasyon) seçimine bağlı olduğu bildirilmiştir (Güngör vd., 2013).

**Çizelge 2.3.** Emülsiyon çeşitlerinin bazı özelliklerinin karşılaştırılması (Akalin 2016, McClements D.J. 2011)

| Özellik                      | Makroemülsiyon           | Nanoemülsiyon   | Mikroemülsiyon             |
|------------------------------|--------------------------|-----------------|----------------------------|
| Görünüş                      | Opak/Türbid              | Geçirgen        | Geçirgen                   |
| Oluşturma metodu             | Klasik<br>homojenizasyon | Yüksek enerjili | Düşük enerjili             |
| Emülgatör miktarı            | Oldukça az               | Orta (<%10)     | Oldukça yüksek<br>(%10-20) |
| Damlacık boyutu              | 0.1-100 µm               | 10-200 nm       | 2-100 nm                   |
| Termodinamik<br>dayanıklılık | Stabil değil             | Stabil değil    | Stabil                     |

Emülsiyon sistemleri, gıda, kozmetik ve suda çözünür olmayan aktif bileşiklerin biyoyararlanımını artıran ilaçların temel bileşenleridir. Ayrıca, kapsülleme ve kontrollü salınım uygulamaları için kullanılan fonksiyonel mikropartiküllerin ve nanopartiküllerin üretiminde çeşitli emülsiyon yöntemleri uygulanmaktadır (Jaiswal vd., 2015).

Emülsiyon damlacık boyutu; kullanılan emülgatör konsantrasyonu ve çeşidine, dispers-sürekli faz konsantrasyonuna, sıcaklığa ve emülsiyon viskozitesine bağlıdır (Akalin 2016).

Emülsiyon veya makro emülsiyon olarak da bilinen geleneksel emülsiyon, tipik olarak 100 nm ila 100 µm arasında ortalama yarıçapa sahip parçacıklara sahip, termodinamik olarak stabil olmayan, ayrı ayrı yağ ve su fazlarının serbest enerjisi emülsiyonun kendisinden düşük olan emülsiyon tipidir. Yani, geleneksel emülsiyonların her zaman zamanla bozulma eğilimi vardır. İçerdikleri damlacıklar ışığın dalga boyuna ( $r \approx \lambda$ ) benzer boyutlara sahip olduğundan ışığı saçarlar ve opaklardır. Makroemülsiyonlar yağ ve su fazının arayüzeyinde oluşan yüzey geriliminin büyük olmasından dolayı termodinamik olarak stabil değildir (McClements ve Rao, 2011).

Nanoemülsiyonlar ışığın dalga boyuna kıyasla nispeten küçük partikül büyüklüğüne ( $r \ll \lambda$ ) sahip olduklarından dolayı saydam veya sadece biraz bulanık olma eğilimindedir. Nanoemülsiyonlar, makroemülsiyonlarda olduğu gibi arayüzey gerilimi büyük olduğundan dolayı termodinamik olarak kararsızdır ve bu nedenle zamanla bozulma eğilimindedir. Damlacık boyutunun küçük olması nedeniyle makroemülsiyonlara göre yerçekimi kaynaklı ayrılmaya, birleşmeye ve kümeleşmeye karşı daha iyi stabilite sağlamaktadır. Nanoemülsiyonların optik özelliği, salınım karakteri, dayanıklılık, reoloji gibi fiziksel özellikleri temelde partikül kompozisyonu, konsantrasyonu, boyutu, yükü, arayüzey özellikleri gibi parametrelere bağlıdır. Nanoemülsiyonlar yüksek arayüzey gerilimine sahip olduğu için damlacıkları küreseldir. Nanoemülsiyonların nispeten küçük parçacıklara sahip daha az bulanıklık içeren geleneksel bir emülsiyon olduğu kabul edilebilir (McClements ve Rao, 2011; Jaiswal vd. 2015).

Nanoemülsiyonların avantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- ✓ Lipozomlar ve veziküllerin yerine kullanılabilirler.
- ✓ İlaç olarak kullanılan biyoaktif bileşenlerin biyoyararlanımını artırır.
- ✓ Doğada toksik ve tahriş edici değildir.
- ✓ Oluşturulan emülsiyon yapısının fiziksel ve termodinamik stabilitesini artırır.
- ✓ Nanoemülsiyonlar, vücutta daha fazla emilim sağlayan daha büyük yüzey alanına sahip küçük boyutlu damlacıklara sahiptir.
- ✓ Köpükler, kremler, sıvılar ve spreyler gibi çeşitli formülasyonların temelinde yer alır.
- ✓ Hücre kültürü teknolojisinde yağda çözünen takviye edicilerin daha iyi alınmasını sağlar.
- ✓ Lipofilik ilaçların hidrofilik özellikteki çözücülerde çözünmesini sağlar ve biyogeçişliliği artırır.
- ✓ Daha az miktarda enerji gereklidir.
- ✓ İstenemeyen tadı maskelemede etkilidir. (Jaiswal vd., 2015)

Buna karşılık, bazen karmaşık misel olarak da adlandırılan mikroemülsiyonlar, tipik olarak yarıçapı 2 ila 100 nm aralığında değişen partiküller içeren termodinamik

olarak stabil sistemlerdir. Mikroemülsiyonlar yüksek optik berraklık, faz ayrımına karşı yüksek stabilite, lipofilik bileşenleri çözebilme gibi fizikokimyasal özellikler açısından nanoemülsiyonlara benzerlik göstermektedirler (McClements ve Rao, 2011; Akalın, 2016).

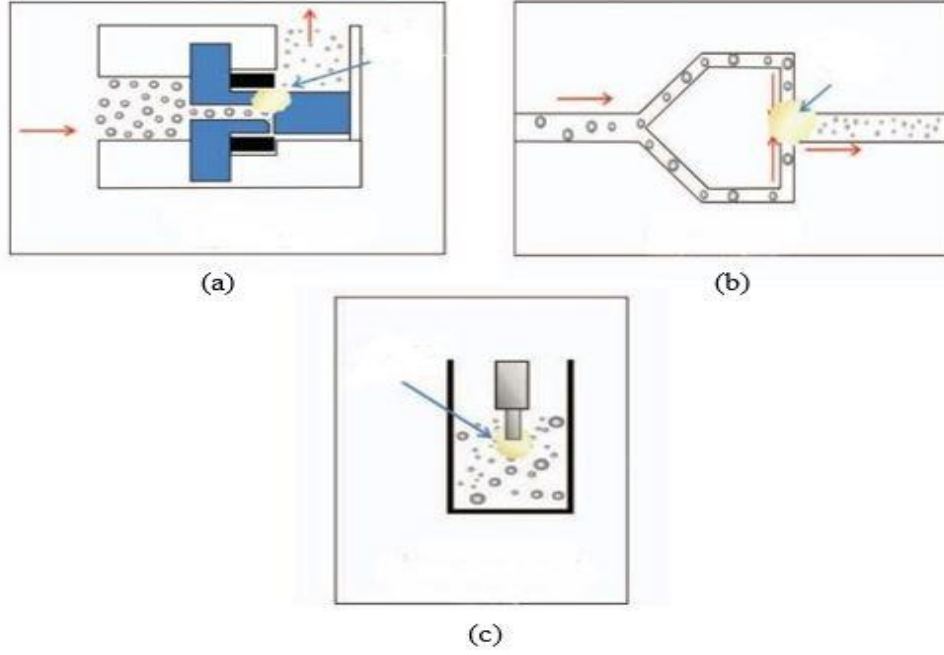
Mikroemülsiyonlarda arayüzey gerilimi düşük olduğu için damlacıklar, elips veya küresel şekilde olabileceği gibi, mikroemülsiyon içerisindeki misel oluşturuucu bileşik konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak silindirik, altıgen veya laminer şeklinde (McBain miselleri) ortaya çıkma eğilimindedir (Nesmerak ve Nemcova, 2006).

Son birkaç yılda nanoemülsiyon oluşturmak için kullanılabilecek yöntemler konusunda önemli ilerlemeler olmuştur. Nanoemülsiyonlar, birkaç farklı yaklaşım kullanılarak üretilir, ancak bunlar genellikle, temel bir prensibe bağlı olarak, yüksek enerjili veya düşük enerjili metotla olarak sınıflandırılabilir. Yüksek enerjili metod kullanılarak emülsiyon oluşturmak için yağ ve sulu fazları küçük yağ damlacıkları halinde parçalayabilen ve birleştirebilen; örneğin yüksek basınçlı homojenizatörler, mikro akışkanlaştırıcı ve sonikasyon (ultrasonik cihaz) gibi mekanik enstrümanlar (homojenleştiriciler) kullanılır. (Şekil 2.7)

Günümüzde, yüksek enerjili yaklaşımlar endüstriyel gıda işlemlerinde nanoemülsiyonları hazırlamak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Düşük enerjili yaklaşımlar ise çözelti veya çevresel koşullar değiştiğinde, örneğin faz inversiyonu ve spontan emülsifikasyon yöntemleri gibi su-yağ emülsiyon edici sistemler içinde küçük yağ damlacıklarının kendiliğinden oluşmasına dayanır. Spontan emülsifikasyon yönteminde iki sıvı fazın belirli sıcaklıkta (organik faz ve sıvı faz) birleştirildiğinde emülsiyon kendiliğinden oluşmaktadır (McClements ve Rao, 2011; McClements 2010).

Düşük enerjili yaklaşımlarla emülsiyon oluşturmada ise; su-yağ fazı ara yüzeyine, parçacık boyutu ise yüzey aktif maddelerin yapısı, sistemin sıcaklığı ve karıştırma hızı gibi faktörlere bağlıdır. Organik ve sıvı fazın bileşimi, çevresel koşullar (sıcaklık, pH, iyonik şiddet) ve karıştırma hızı ve sırası gibi faktörler bu yöntem ile emülsiyon oluşumu için belirleyici özelliktedir. Düşük enerjili emülsiyon oluşturma teknikleri

küçük damlacık boyutuna sahip emülsiyonlar oluşturma konusunda yüksek enerjili tekniklere göre daha az masraflıdır. (Akalin 2016)



**Şekil 2.7.** Yüksek enerji metodlarını kullanarak gıda nanoemülsiyonları üretmek için kullanılan çeşitli mekanik cihazların şematik gösterimi: (a)yüksek basınçlı homojenleştirici; (b) mikro akışkanlaştırıcı; (c) ultrasonik (prob) homojenleştirici (Şişlioğlu 2019)

Bir çalışmada emülsiyon oluşturmak için sonikasyon metodu kullanılmış ve yoğun ultrasonik dalgalardan (frekans > 20 kHz) yararlanılmıştır. Emülsiyonda keten tohumu yağı ve non-iyonik özellikteki Tween 40 emülsifiyer madde olarak kullanılmıştır. 70 nm'den daha az yarıçapa sahip nanoemülsiyonların oluşturulması için sonikasyon süresi, uygulanan sonik güç ve yüzey aktif madde konsatrasyonunun artırılması önerilmiştir. Başka bir çalışmada Tween 80 ve Span 80 kullanılarak oluşturulan nanaoemülsiyonların ultrasonik ses dalgaları kullanılarak partikül yarıçapının 20 nm' ye kadar düşürüldüğü saptanmıştır (McClements, 2010).

Diğer bir çalışmada ultrasonik ses dalgalarının emülsiyon üretmek için doğrudan kullanılabilir olduğu; yüzey aktif maddenin iyonlaşabilir olmasından bağımsız

olmakla birlikte ağırlıklı olarak 0.2 mikrometreye kadar emülsiyon damlacık boyutunun elde edilebildiği belirtilmiştir (Jaiswal vd., 2015).

### **2.3.1. Emülsifiyer maddeler**

Emülsiyonlar serbest enerjilerini ve arayüzey alanını azaltmak için iki faza (su ve yağ) ayrılmaya meyillidirler, diğer bir deyişle termodinamik olarak stabil değildirler. Emülsifiyer (yada emülgatör maddeler) emülsiyon damlacıklarının, emülsiyon oluşumu sırasında bir araya gelip topaklanmasını önleyen, yağ ve su ara yüzeyi arasındaki ara yüzey gerilimini azaltan ve böylece faz ayrımını engelleyen, su içinde yağ veya yağ içinde su emülsiyonlarını stabilize etmek için kullanılan hem hidrofilik, hem de hidrofobik kısımları içeren moleküllerdir (Mhal, 1984; Dinarvand , 2005).

Yüzey aktif maddeler hidrofilik-lipofilik dengesi (HLB) değerlerine göre tanımlanabilmektedir. HLB değeri, yüzey aktif maddelerin yağ fazına veya sulu faza olan eğilimini belirlemektedir (Çizelge 2.4). Tween çeşitleri yüksek hidrofilik lipofilik dengesine (HLB) sahiptir ve birçok gıdada kullanılmaktadır. Tween çeşitlerine ait HLB değerleri bu maddeleri yağ veya diğer lipofilik maddelerin su içinde dağılımı için ideal bir emülsifiyer yapmaktadır. Ayrıca, Tween çeşitlerinin günlük alınabilir dozu 25 mg / kg olduğu belirtilmiştir (Akalin 2016).

**Çizelge 2.4.** Bazı yüzey aktif maddelerin HLB değerleri (Schramm vd., 2003)

| Yüzey aktif madde                            | HLB |
|----------------------------------------------|-----|
| Oleik asit                                   | 1   |
| Sorbitan tristearat (SPAN 65)                | 2   |
| Sorbitan monooleat (SPAN 80)                 | 4   |
| Dietilen glikol monolaurat                   | 6   |
| Sorbitan monolaurat (SPAN 20)                | 9   |
| Gliserol monostearat                         | 11  |
| Polioksietilen (10) ketil eter (BRIJ 56)     | 13  |
| Polioksietilen sorbitan monooleat (TWEEN 80) | 15  |
| Sodyum oktadekanoat                          | 18  |
| Sodyum dodekanoat                            | 21  |
| Sodyum oktanoat                              | 23  |
| Dioktil sodyum sulfosukinat                  | 32  |
| Sodyum heptadesil sulfat                     | 38  |
| Sodyum dodesil sulfat                        | 40  |
| Sodyum oktil sulfat                          | 42  |

Hidrofilik lipofilik denge (HLB) değeri ayrıca emülsifiyer maddenin hangi sınıfta olduğuna ve hangi tip emülsiyonlarda kullanılacağına dair bilgi verir. Tween çeşitlerine ait bazı özellikler Çizelge 2.5’de verilmiştir.

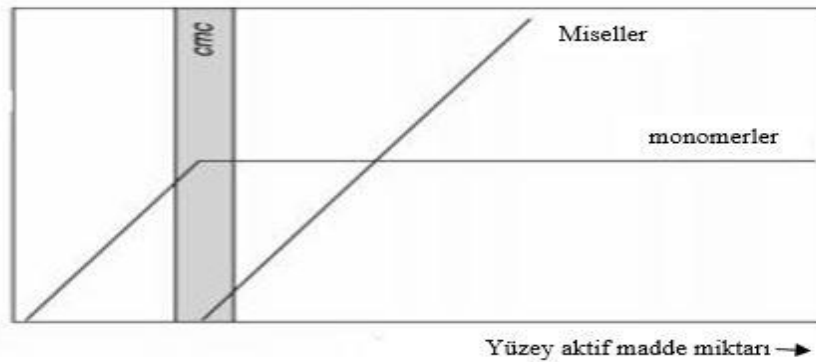
**Çizelge 2.5.** Bazı Tween çeşitlerine ait özellikler (Fuller vd., 2018)

| Emülsifiyer                                   | Birincil yağ asidi | HLB değeri | Yaklaşık molekül ağırlığı (g/mol) | Kritik misel konsantrasyonu (mM) | Fiziksel hali |
|-----------------------------------------------|--------------------|------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------|
| Tween 20 (Polioksietilen sorbitan monolaurat) | C12:0              | 16.7       | 1228                              | 0.042                            | Viskoz sıvı   |

**Çizelge 2.5.** Bazı Tween çeşitlerine ait özellikler (devam)

|                                                    |       |      |      |       |                   |
|----------------------------------------------------|-------|------|------|-------|-------------------|
| Tween 40<br>(Polioksietilen sorbitan monopalmitat) | C16:0 | 15.6 | 1277 | 0.024 | Viskoz sıvı       |
| Tween 60<br>(Polioksietilen sorbitan monostearat)  | C18:0 | 14.9 | 1309 | 0.022 | Yarı katı / macun |
| Tween 80<br>(Polioksietilen sorbitan monolaurat)   | C18:1 | 15.0 | 1310 | 0.028 | Viskoz sıvı       |

Kritik Misel Konsantrasyonu (CMC) misel oluşturabilen bileşikler için şöyledir: “Sınırın altında neredeyse hiç misel bulunmadığı ve sınırın üstündeki neredeyse tüm bölgelerde miseller var olan ve bu sınırı ayıran nispeten küçük bir konsantrasyon aralığına verilen adıdır ve bu aralığın üzerindeki miktarlarda eklenecek yüzey aktif madde miseller oluşturur.” Bu tanımın grafik gösterimi Şekil 2.8’de gösterilmektedir. Kritik misel konsantrasyonu her yüzey aktif maddenin karakteristik bir özelliğidir. Kritik misel konsantrasyonu esas olarak yüzey aktif maddenin kimyasal yapısına bağlıdır; ayrıca bulunduğu ortamın özellikleri, sıcaklık ve diğer elektrolit maddelerden etkilenmektedir (Nesmerak ve Nemcova, 2006).



**Şekil 2.8.** Kritik misel konsantrasyonunun grafiksel gösterimi (Nesmerak ve Nemcova, 2006)

### 2.3.2. Emülsiyonların bazı fizikokimyasal özellikleri

Emülsiyon oluşturma metodları dizayn edilirken birçok fonksiyonel özellik dikkate alınarak tasarım yapılmaktadır. Örneğin; partikül boyutu, emülsiyonların optik, ve reolojik özelliklerini karakterize ettiği için emülsiyonlar açısından oldukça önemlidir. Partiküllerin karakteristik bazı özellikleri nanoemülsiyonların fizikokimyasal ve fonksiyonel özelliklerinin her ikisi üzerinede önemli ölçüde etkilidir (McClements ve Rao, 2011). Emülsiyon partikül büyüklüğü-dağılımı ve zeta potansiyeli kolloidal-süspansiyon sistemlerin en önemli fizikokimyasal özelliklerindendir. Emülsiyon stabilitesi, reoloji, görünüş, renk, tekstür, raf ömrü gibi birçok emülsiyon özelliği partikül büyüklüğü ve partikül boyut dağılımına bağlıdır (Akalin 2016).

#### 2.3.2.1. Partikül Boyutu

Partikül büyüklüğü ve dağılımını etkileyen önemli parametreler; yağ fazı kompozisyonu, yüzey aktif madde çeşit ve konsantrasyonu, arayüzey gerilimi, sürekli ve dispers fazın viskozitesi, sıcaklık, karıştırma hızı gibi faktörlerdir. Genellikle, emülsifiyer miktarını belirli bir noktaya kadar artırmak, ortalama partikül büyüklüğünü küçültmektedir. Partikül boyutu küçüldükçe yerçekimsel ayrılmaya (kremalaşma, sedimentasyon gibi) karşı daha iyi stabilite sağlamak ve oluşturulan emülsiyonun dayanıklılık süresi artmaktadır. Emülsifiyerler, partiküllerin yüzeylerini kaplayarak mekanik ve elektriksel engel oluşturarak damlacıkların biraraya gelerek kümeleşmesini önlemektedir. Ayrıca emülsiyon içerisindeki partiküllerin boyutu ne kadar nanometrik aralıkta olursa o kadar uzun süre stabil durumda kalmaktadır (McClements, 2010).

Partikül boyutunu küçültmek için homojenizasyon etkinliğini ve süresini uzatmak, kullanılan emülsifiyer derişimini artırmak veya fazlar arasındaki viskozite farkını kontrol etmek gibi çok çeşitli stratejileri izlemek mümkündür. Kabuk tabakasının kalınlığının da partikül çapının artması üzerine önemli katkıda bulunabilmektedir. Emülsiyon oluşturmada kullanılan emülsifiyere göre farklı arayüzey tabaka kalınlıkları oluşabilmektedir. Sıralama yapılacak olursa; küçük moleküllü sürfaktanlar (Tweenler ve Spanlar) < globuler proteinler (yumurta, peynir

altı suyu ve soya proteinleri) < elastik proteinler (kazein ve jelatinler) < polisakkaritler (gam arabik ve modifiye nişastalar), artan ara yüzey tabakalarına sahiptir (McClements and Rao, 2011).

Emülsiyonların ortalama damlacık boyutları ve damlacık boyutu dağılımları dinamik ışık saçılımı tekniği ile ölçülmekte ve partikül çapı nanometre (d.nm) cinsinden ifade edilmektedir (Güngör vd., 2013).

### **2.3.2.2. Partikül Yüğü (Zeta Potansiyeli)**

Emülsiyon damlacıklarında meydana gelen elektriksel yük, iyonize olmuş emülsifiyerlerin, mineral iyonlarının ya da biyopolimerlerin dağılan fazın yüzeyine adsorbe olmasından kaynaklanmaktadır. Emülsiyonların elektriksel karakterini kullanılacak emülsifiyer türlerinin seçimi ile kontrol etmek mümkündür. Anyonik emülsifiyerle oluşturulan emülsiyonlar negatif yükle yüklenirken, katyonik emülsifiyerlerle stabilize edilen emülsiyonlar pozitif yükle yüklenir (McClements, 2010; McClements ve Rao, 2011). Hidrofilik fonksiyonel gruplar içeren sürfaktanlar nötr, pozitif yüklü ya da negatif yüklü olabilirler. Proteinler bulundukları çözeltilerin pH değerinin izoelektrik noktalarına (pI) göre nötr, pozitif yüklü veya negatif yüklü olabilmektedir. Ayrıca gam arabik ve modifiye nişastalar gibi ticari birçok polisakkarit emülsifiyer sülfat ve karboksil gruplarının varlığından dolayı negatif olarak yüklüdürler (Şişlioğlu 2019).

Su içinde yağ (S/Y) emülsiyonundaki damlacıklar yüklü emülsifiyerler ile kaplandığında, yağ damlacıklarının dışındaki pozitif veya negatif yükler elektrostatik olarak birbirlerini iter ve damlacıkların birbirinden ayrı kalmasına yardımcı olmaktadır. Ayrıca iyonik olmayan emülsifiyerler, tek başına veya emülsiyon stabilitesini arttırmak için yüke sahip emülsifiyerlerle birlikte kullanılabilir. (Cassiday 2014).

Emülsiyonların partikül yükleri zeta potansiyeli ( $\zeta$ ) ile karakterize edilebilir. Zeta potansiyeli parçacıkla çözücü sıvı arasındaki mesafeye bağlı olarak değişmektedir. Zeta potansiyeli ise bir ortam içinde askıda kalan bir partikülün etkili yüzey potansiyeli olup, çevreleyen ortamdaki yüklü türlerin damlacık yüzeyine adsorbe olabileceğini ve net yükünü değiştirebileceğini hesaplayan bir ölçüme dayanmaktadır. Zıt yüklü iyonlar birbirini çekerken, aynı yüklü iyonlar birbirlerini iteceklerdir. Nanoemülsiyon

damlacıklarının net yükleri yeteri kadar büyük olduğunda birbirleri arasındaki elektrostatik itme gücü onların topaklanmalarını önler. Su fazının pH değeri ayarlandığında ya da ortama iyonik dengeyi bozacak miktarda tuz eklendiğinde ise agregasyon meydana gelir. Süspansiyon içerisindeki parçacıkların zeta potansiyeli çok fazla negatif veya pozitif ise parçacıklar birbirini itmektedir. Eğer tam tersi bir durum mevcutsa bir araya gelerek kümeleşebilmekte hatta çökebilmektedirler. Zeta potansiyeli  $\pm 30$  mV'dan büyükse süspansiyon kararlı küçükse kararsızdır denilebilir. Zeta potansiyelinin 0 olduğu nokta '*izoelektronik nokta*' olarak adlandırılır ve bu noktada pozitif ve negatif yükler dengededir ve net yük yoktur. Elektrik akımında parçacıklar hareket etmemektedir. Zeta potansiyeli emülsiyon damlacık yüzeylerindeki elektriksel yükün bir ifadesi olup birimi milivolt (mV) cinsinden ifade edilmektedir (Akalin, 2016; Şişlioğlu, 2019).

### **3.MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

Teze konu olan çalışma için kayısı nektarı üretiminde kullanılan Hacihaliloğlu çeşidi kayısılar Malatya ilindeki yöresel bir satıcıdan temin edilmiştir.

##### **3.1.1. Kullanılan kimyasallar**

Bu tez çalışmasında, emülsifiyer olarak kullanılan polioksietilen sorbitan monolaurat (Tween-20), polioksietilen sorbitan monopalmitat (Tween-40), polioksietilen sorbitan monostearat (Tween-60), polioksietilen sorbitan oleat (Tween-80),  $\alpha$ -tokoferol (>%95 saflıkta),  $\beta$ -karoten (>%97 saflıkta) ve metanol Sigma-Aldrich firmasından, ultra saf su Gıda Mühendisliği Bölümü'ndeki ultra saf su cihazından, in-vitro sindirim analizinde kullanılan  $\alpha$ -amilaz (insan ağzından izole edilmiş), müsin(midesel mukozadan), pepsin (midesel mukozadan), pankreatik lipaz (domuz pankreasından) ve safra tuzlarının hepsi USP standardına uygun olarak, ayrıca NaCl, CaCl<sub>2</sub> muhtelif firmalardan temin edilmiştir.

##### **3.1.2. Kullanılan alet, ekipman, cihazlar**

Çalışma kapsamında su banyosu (Memmert, Almanya), sonikatör (Soniprep 150-SANYO, Birleşik Krallık), Zeta Potansiyel ve Partikül Ölçüm Cihazı (Zetasizer Nano-ZS, model ZEN3600, Malvern Instruments, Birleşik Krallık), santrifüj (Thermo Scientific-SL16R, ABD), çalkalayıcı inkübatör (Sartorius Stedim Biotec - Certomat IS, Almanya), etüv (Nüve, Almanya), vorteks (Heidolph, İtalya), yüksek devirli parçalayıcı (Heidolph, Silent Crusher M, Almanya), UV-VIS Çift Işın Yollu Spektrofotometre (UV-1800, SHIMADZU, Japonya), çoklu manyetik karıştırıcı (Velp Scientifica, Almanya), saf su cihazı (GFL, type 2004, Almanya), ultra saf su cihazı (Millipore-Q, ABD), hassas terazi (Ohaus PA214C, ABD), katı meyve sıkacağı (Philips, Hollanda), kâse tipi blender, ev tipi buzdolabı termometre ve otomatik pipet setleri kullanılmıştır. Kullanılan bütün reaktifler analitik veya kromatografik saflıktadır.

$\alpha$ - tokoferol nanoemülsiyonları ve çözeltiler hazırlanırken su fazı için ultra saf su (Milli-Q) kullanılmıştır. Meyve sularının üretiminde ise distile su kullanılmıştır.

Kromatografik analizler Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi - DAD (Diyot Dizilim Dedektörü) ve RF (Floresans Dedektörü) (Shimadzu HPLC, Japonya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kolon olarak C<sub>18</sub> HPLC kolonu (İnertsil, 4,6 x 250 mm 5 $\mu$ m partikül büyüklüğü) kullanılmıştır.

### **3.2.Yöntem**

#### **3.2.1. Kayısı püresinin (nektarının) eldesi**

Çalışmada Malatya yöresinde yetiştirilmiş Hacihaliloğlu çeşidine ait kayısılar kullanılmıştır. Kayısılar laboratuvara getirildikten sonra yıkanıp ayıklandıktan sonra çekirdekleri çıkarılmıştır. Kayısılar kâse tipi blenderde parçalandıktan sonra 500 mikron çaplı eleğe sahip katı meyve sıkacağından geçirilerek püre haline getirilmiştir. Püre haline gelen kayısılar analizlere kadar derin dondurucuda -30 °C’de saklanmış ve derin dondurucudan çıkarılan kayısı püreleri +4 °C’de bekletilerek erimesi sağlandıktan sonra analize alınmıştır.

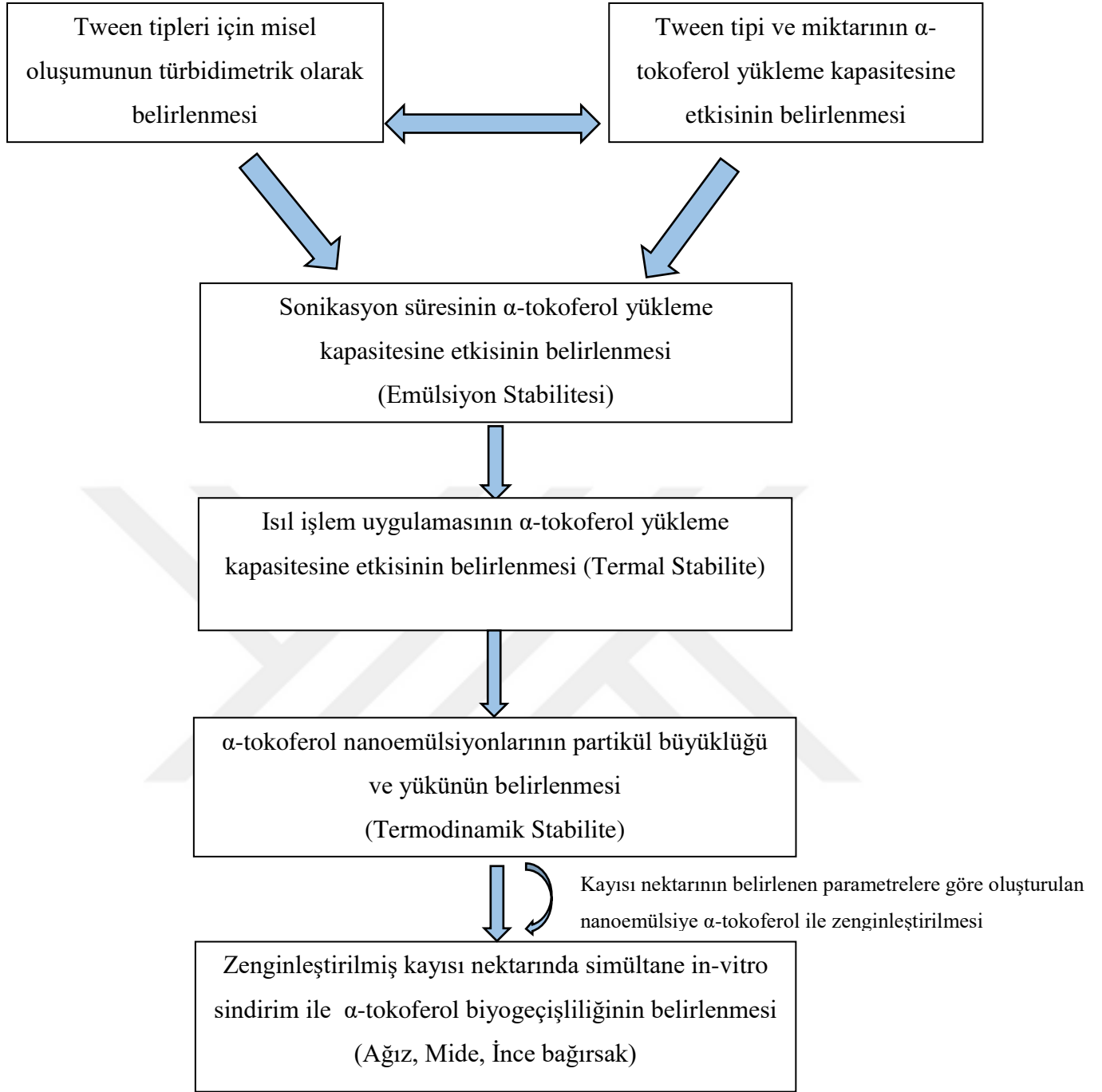
#### **3.2.2. $\alpha$ -tokoferol nanoemülsiyonlarının oluşturulması**

Nanoemülsiy  $\alpha$ -tokoferolün hazırlanması için öncelikle  $\alpha$ -tokoferolün emülsiy edici özellikteki Tween tipleri (Tween 20, 40, 60, 80) ile birlikte kayısı nektarına eklenmeden önceki ön emülsiyonları hazırlanmıştır. Nanoemülsiyon içerisindeki  $\alpha$ -tokoferol miktarı 1 mg / ml, Tween miktarı ise; 4 mg / ml olacak şekilde ayarlanmıştır. Suda ve yağda çözünen bileşenler ayrı ayrı hazırlandıktan sonra su fazı (su ve Tween), yağ fazına ( $\alpha$ -tokoferol) yavaş yavaş katılarak yüksek hızlı homojenizatörde 13 000 rpm’de 2 dk süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra bu ön emülsiyon sonikasyon işlemine maruz bırakılarak emülsiyonun nanoemülsiyon haline gelmesi sağlanmıştır (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1.** İki aşamalı  $\alpha$ -tokoferol nanoemülsiyonu üretimi akım şeması

$\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesini etkileyen analiz koşulları ve nanoemülsiyonu oluşturan bileşenlerin miktarları çeşitli analizler yapılarak optimize edilmiştir.  $\alpha$ -tokoferol nanoemülsiyonları oluşturulmadan önce, ön emülsiyonların Tween tipi ve miktarı, emülsiyonlara uygulanacak sonikasyon süresi ve  $\alpha$ -tokoferolün pastörizasyon koşullarında uygulanacak ısı işleme karşı direncinin belirlenmesi amacıyla çeşitli analizler Şekil 3.2.'deki sıraya göre dizayn edilmiş ve kayısı nektarına eklenecek nanoemülsiyonlara ait parametreler belirlendikten sonra *in vitro* sindirim analizine geçilmiştir.



**Şekil 3.2.** Kayısı nektarının  $\alpha$ -tokoferol ile zenginleştirilmesinde uygulanan analiz akım şeması

### **3.2.2.1. Tween tipi ve miktarının $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesine etkisinin belirlenmesi**

Emülsiyon içerisindeki  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesi üzerine Tween çeşidi ve miktarının etkisinin araştırılması amacıyla farklı konsantrasyonlarda (% 0.1 – 0.8) Tween 20, Tween 40, Tween 60 ve Tween 80 kullanılmıştır. Farklı Tween tipleri ve derişimleriyle hazırlanan kaba (ön) emülsiyonlara sabit süreyle sabit şiddette (~20 amplitud-23 kHz) sonikasyon işlemine maruz bırakılmıştır.

Hazırlanan bütün nanoemülsiyonlarda emülsiyon stabilitesini test etmek amacıyla 6000 rpm’de 30 dakika boyunca santrifüj edilerek hızlandırılmış fiziksel stabilite testine maruz bırakılmıştır, santrifüj sonrası misellar fazdan alınarak HPLC-DAD sistemine enjekte edilmiştir. Analiz sonucunda  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesi mg/L olarak belirlenmiştir.

### **3.2.2.2. Tween tipleri için misel oluşumunun türbidimetrik olarak belirlenmesi**

Bu çalışmada Tween tiplerinin (20, 40, 60, 80) değişen miktarları kullanılarak ön emülsiyonlar hazırlanmıştır. Tweenlerin ön emülsiyonlardaki miktarlarına göre öncelikle spektrofotometrik olarak ( $\lambda=630$  nm) türbidite analizi yapılmak suretiyle her Tween tipi için misellerin oluşmaya başladığı konsantrasyon belirlenmiştir. Bu konsantrasyon kayısı nektarına eklenecek nanoemülsiyonun oluşturulması için gerekli optimum Tween miktarı ile birlikte kritik misel konsantrasyonu olarak değerlendirilmiştir.

Ayrıca sonikasyon süresine bağlı olarak emülsiyonlar, 1-10 dk aralığında uygulanan sonikasyon işleminin emülsiyonun fiziksel stabilitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla sonike edilen emülsiyonlarda hem de 6000 rpm hızda 30 dakika süreyle santrifüj edildikten sonra 630 nm’de türbidite analizi gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.2.3. Sonikasyon süresinin $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesine etkisi**

Bu analizde, optimum Tween tipi ve miktarı belirlendikten sonra, belirlenen derişimde farklı Tweenlerle hazırlanan emülsiyonlar 1, 2, 4, 6, 8, 10 dakika süreyle sonikasyon işlemine tabi tutularak emülsiyon içerisindeki  $\alpha$ -tokoferolün miseller

içerisine alınan miktarının HPLC analizi ile belirlenmesi esas alınmıştır. Hazırlanan emülsiyonlar 6000 rpm’de 30 dakika boyunca santrifüj edildikten sonra misellar fazdan alınarak HPLC-DAD sisteminde  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesi belirlenmiştir.

#### **3.2.2.4. Isıl işlemin $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesine etkisi**

Oluşturulan emülsiyonlar için Tween tipi, miktarı ve  $\alpha$ -tokoferolü nanoemülsiyeye hale getirmek için uygulanacak sonikasyon süresi belirlendikten sonra belirlenen derişimde farklı Tweenlerle hazırlanan emülsiyonların termal stabilitesinin belirlenmesi amacıyla 85 °C’de 5 dakika süreyle ısıtılma maruz bırakılmıştır. Uygulanan ısıtılma işlemin  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesi üzerine etkisi, ısıtılma işlem uygulamasının öncesinde ve sonrasında HPLC-DAD analizi yapılarak belirlenmiştir.

#### **3.2.2.5. $\alpha$ -tokoferol nanoemülsiyonlarının partikül büyüklüğü ve yükünün belirlenmesi**

Tween tiplerinin farklı süreyle (1, 2 ve 4 dk) sonikasyona tabi tutularak hazırlanan  $\alpha$ -tokoferol emülsiyonlarının partikül büyüklüğü ve yükü, dinamik ışık saçınımı yöntemine göre Zeta Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı (Zetasizer Nano-ZS) ile tayin edilmiştir (Uluata, 2015). Analizde yüzey aktif madde derişiminin etkisini belirlemek için Tween tiplerinin farklı konsantrasyonları da analiz edilmiştir.

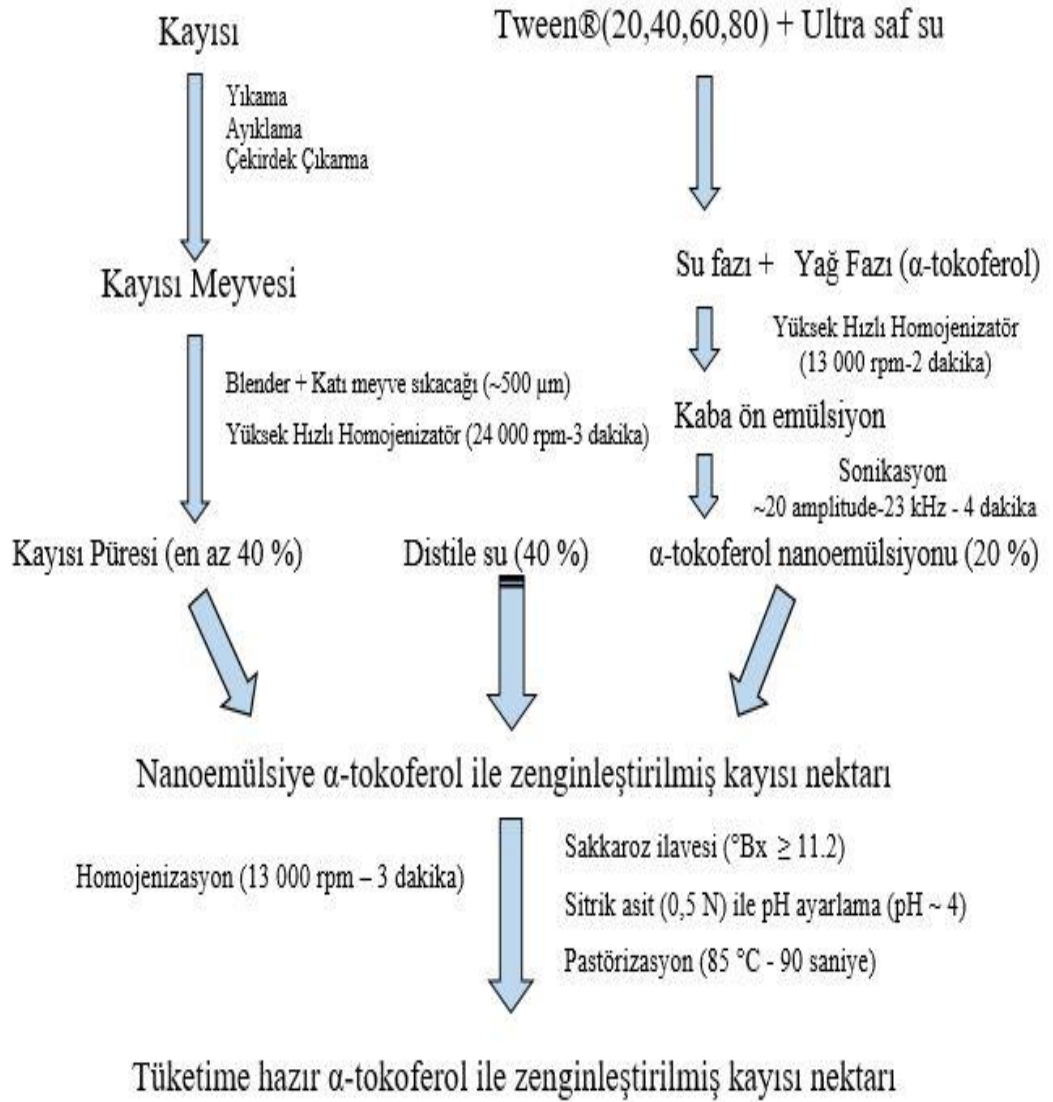
Ayrıca ısıtılma işlem uygulamasının etkisini belirlemek amacıyla %0.1-0.8 aralığında değişen Tween konsantrasyonları ile hazırlanan  $\alpha$ -tokoferol emülsiyonları 4 dk süreyle sonike edildikten sonra 85 °C’de 5 dakika süreyle ısıtılma maruz bırakılmıştır. Isıtılma işlem gören emülsiyonların partikül büyüklüğü ve yükü belirlenmiştir. Emülsiyonlar 3 ml’lik zeta( $\zeta$ ) potansiyeli plastik küvetlerine aktarılmış ve ölçümler oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları ortalama partikül çapı (d.nm) ve zeta ( $\zeta$ ) potansiyeli (mV) olarak verilmiştir.

#### **3.2.3. Nanoemülsiyeye $\alpha$ -tokoferol ile zenginleştirilmiş kayısı nektarının eldesi**

Hazırlanan  $\alpha$ -tokoferol nanoemülsiyonlarının kayısı nektarına ilavesinde Şekil 3.3’deki yol izlenmiştir.  $\alpha$ -tokoferol ile zenginleştirilmiş kayısı nektarını hazırlamak

amacıyla 100 ml kayısı nektarında kayısı nektarı, distile su ve  $\alpha$ - tokoferol nanoemülsiyonu hacimce sırasıyla % 40, % 40, % 20 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Zenginleştirilmiş kayısı suları Türk Gıda Kodeksi (TGK) Meyve Suyu ve Benzeri Ürünler Tebliği'ne (34/2014) göre brix ( $^{\circ}\text{Bx}$ ) değeri en az 11.2 ve pH değeri  $4\pm 0,05$  e ayarlandıktan sonra  $85^{\circ}\text{C}$ 'de 90 saniye süreyle pastörizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Farklı tween tipleriyle hazırlanan zenginleştirilmiş kayısı nektarlarında (Şekil 3.4) *in vitro* sindirim analizine geçilmiştir.



**Şekil 3.3.** Nanoemülsiyon  $\alpha$ -tokoferol ile zenginleştirilmiş kayısı nektarı üretimi akım şeması



**Şekil 3.4.** Nanoemülsiyeye  $\alpha$ - tokoferol ile zenginleştirilmiş kayısı nektarı örnekleri

#### **3.2.4. *In vitro* sindirim analizi**

##### **3.2.4.1. *In vitro* sindirim analizi prosedürü**

$\alpha$ - tokoferol ile zenginleştirilmiş kayısı nektarı örnekleri Yang ve McClements (2013) 'in metodundan uyarlanarak 3 aşamalı simüle bir (ağız, mide, ince bağırsak) bir GIT (Gastro Intestinal Tract) modelinden geçirilmiştir.

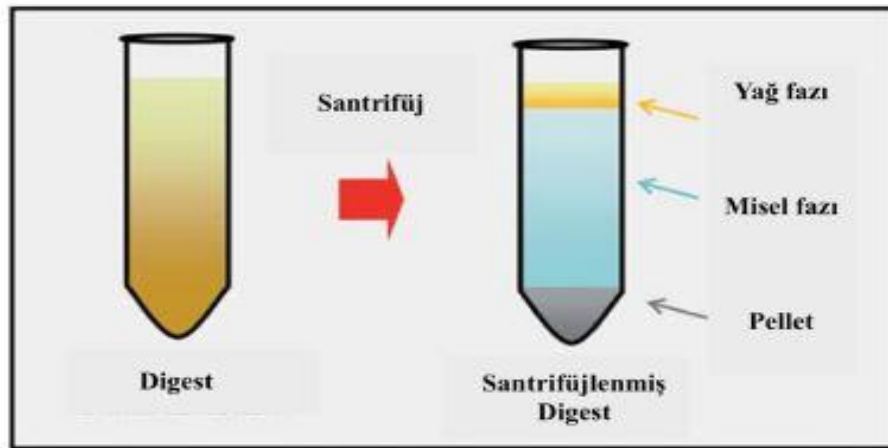
Ağız sindiriminin simülasyonu için  $\alpha$ -amilaz enzimi (100 ünite / ml) ve ağırlıkça %1 müsin yardımıyla tükürük benzeri sıvı oluşturulmuş ve zenginleştirilmiş kayısı nektarıyla hacimsel olarak 1:1 oranında karıştırılmıştır. 20 ml zenginleştirilmiş kayısı nektarı örneğine 20 ml hazırlanmış tükürük sıvısı eklenmiştir. Karışımın pH sı 1 N NaOH ile 6.8 e ayarlanmış ve çalkalayıcı inkübatörde 100 rpm hızda 37 °C de 10 dakika boyunca bekletilen örneklerin ağız sindirimi gerçekleştirilmiştir.

Mide sindirimi simülasyonu için; deneysel mide sıvısı olarak 2 g NaCl, 7 ml HCl (%35-37) ve 3.2 g pepsin balon jojeye aktarılmış ve çözelti 1 L saf suya tamamlanarak ardından 1.0 M HCl kullanılarak çözeltinin pH'sı 1.2 ye ayarlanmıştır. Bu çözelti ağız sindiriminden geçirilen örnekle hacimce 1:1 oranında karıştırılmıştır. 20 ml mide sıvısı çözeltisi için ağız sindiriminden alınan 20 ml bolus karıştırıldıktan sonra karışımın pH değeri tekrar 1 M NaOH yardımıyla 2.5 e ayarlanmıştır. Çalkalayıcı inkübatörde 100

rpm 37 C° de 2 saat süreyle inkübatörde bekletilen karışımın mide sindirimini gerçekleştirilmiştir.

İnce bağırsak simüle sindirimi için midedeki sindirimi tamamlanan örneklerden 30 ml temiz bir erlene alınmış ve 37 °C'de 10 dakika süreyle su banyosunda bekletilmiştir. Ardından pH, 1 M NaOH ile 7 ye ayarlanmıştır ve ince bağırsak sindirim sıvısı (2,5 ml pankreatik lipaz, 4 ml safra tuzu çözeltisi ve 1 ml CaCl<sub>2</sub> çözeltisi) eklenerek reaksiyon şartları oluşturulmuştur. 2 saat sonunda zenginleştirilmiş kayısı nektarlarının ince bağırsak sindirimi gerçekleştirilmiştir.

GIT modelinin her 3 sindirim aşamasında da 5580 g kuvvet ve 40 dakika süreyle +4 °C' de santrifüj edilen örnekleri 0,22 µm'lik naylon disk filtreden süzülerek α-tokoferol sindirim ürünü elde edilmiştir (Şekil 3.5).



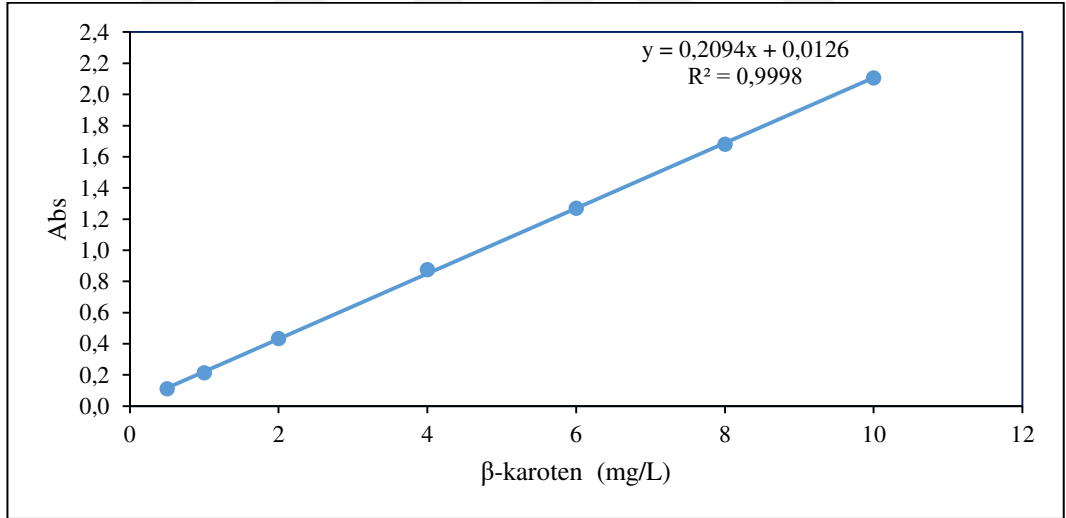
**Şekil 3.5.** Simüle edilmiş ince bağırsak fazının santrifüjleme sonrasında elde edilen kısımların şematik görüntüsü

#### **3.2.4.2. *In vitro* sindirim ürünlerinde spektrofotometrik toplam karotenoid analizi**

Su ile alınabilen toplam karotenoid miktarının hesaplanması için kullanılan kalibrasyon grafiği Akalın (2016) tarafından belirtilen metoda göre tekrar hazırlanmıştır. Zenginleştirilmiş kayısı nektarlarında ve sindirilmiş örneklerindeki toplam β-karoten miktarını hesaplamak amacıyla saf β-karoten'in su içerisindeki

kalibrasyon grafiğinden yararlanılmıştır. Sindirilen ve santrifüj edilen zenginleştirilmiş kayısı nektarları plastik spektrofotometre küvetlerine aktarılmış ve 470 nm’de saf suya karşı absorbans değerleri ölçülmüştür. Şekil 3.6.’de verilen  $\beta$ -karoten kalibrasyon grafiği kullanılarak başlangıç örneklerinde ve sindirim ürünlerindeki toplam karotenoid miktarları  $\beta$ -karoten cinsinden belirlenmiştir.

Su içerisinde  $\alpha$ -tokoferole benzer şekilde miseller halinde dağılan mikroemülsiyer  $\beta$ -karotenin kalibrasyon grafiğini çizmek amacıyla, 10 mg saf  $\beta$ -karoten 10 ml THF içerisinde tamamen çözülmüştür. Bu çözeltiden 100  $\mu$ l alınarak 100 mg Tween 20 ile çözünene kadar karıştırılmıştır. Sonra çözelti içerisindeki THF, azot gazı altında uzaklaştırılmıştır. Kalan kısım karışmaya devam ederken üzerine toplam çözelti 10 ml olacak şekilde damla damla ultra saf su eklenerek  $\beta$ -karoten mikroemülsiyonu hazırlanmıştır. Bu çözeltiden 1-10 mg / L aralığında farklı derişimler ultra saf su ile seyreltilerek elde edilmiş ve spektrofotometre küvetlerine aktarılan standart çözeltilerin 470 nm’de saf suya karşı absorbans değerleri ölçülmüştür. Elde edilen veriler sonucunda aşağıdaki kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.



**Şekil 3.6.** Suyu karşı mikroemülsiyer  $\beta$ -karotenin kalibrasyon grafiği

Başlangıç örneklerinde ve sindirim ürünlerinde miseller içerisinde alınarak sindirimi gerçekleştirilen,  $\beta$ -karoten biyoaktif bileşiğinin kantitatif analizi spektrofotometrik toplam karotenoid analizi ile belirlenmiştir.

### 3.2.4.3. *In vitro* sindirim ürünlerinde HPLC ile $\alpha$ -tokoferol analizi

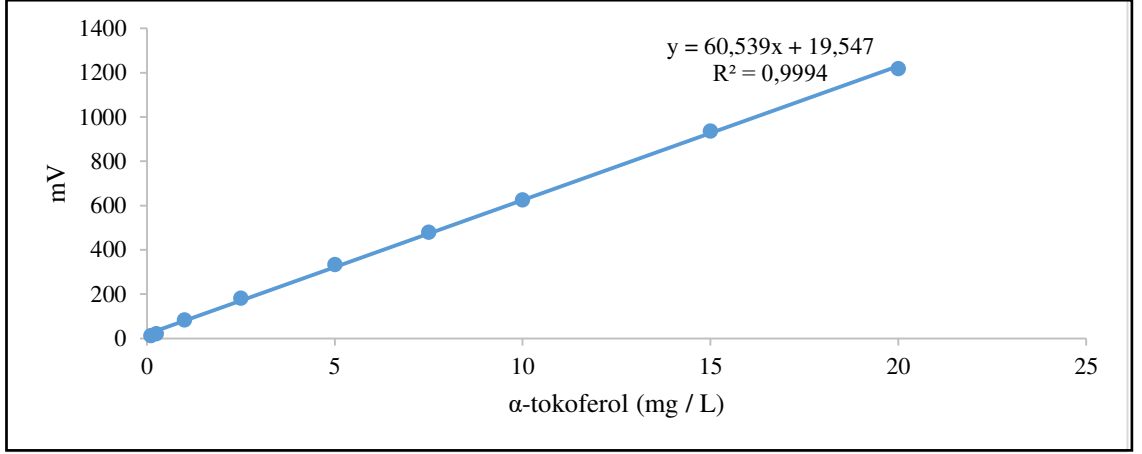
Zenginleştirilmiş kayısı nektarlarının başlangıç ve sindirim ürünlerindeki HPLC analizini gerçekleştirmek amacıyla izokratik ters faz HPLC sistemi kullanılmıştır. Çalışmada C18 kolon ve floresans (RF) dedektör kullanılmıştır. Mobil faz olarak ise; metanol (%99) (A) ve ultra saf su (%1) (B) kullanılmıştır.

Bu çalışma, zenginleştirilmiş kayısı nektarlarının ve sindirim ürünlerinin santrifüj edildikten sonra misel fazında bulunan  $\alpha$ -tokoferolün miktarının belirlenmesi esasına dayanmaktadır. Sindirim ürünleri santrifüjlendikten sonra misellar faz filtre edilmiş ve elde edilen berrak filtrat HPLC-RF sistemine enjekte edilmiştir. Analizde, akış hızı 1 ml / dk, kolon fırını sıcaklığı 30 °C, analiz süresi 20 dk, enjeksiyon hacmi 10  $\mu$ l, uyarılma dalga boyu 290 nm, emisyon dalga boyu ise 330 nm olarak belirlenmiştir.  $\alpha$ -tokoferol biyogeçişliliği hesaplanırken (3.1) no'lu eşitlik kullanılmaktadır (Yang ve McClements, 2013).

Biyogeçişlilik,  $\alpha$ -tokoferolün sindirimden sonraki misel fazında bulunan konsantrasyonunun başlangıç toplam konsantrasyonuna bölünmesiyle ifade edilir. Başka bir deyişle; emülsiyе halde misel fazına geçen  $\alpha$ -tokoferolün yüzdesel bir ifadesidir:

$$\text{Biyogeçişlilik} = \frac{C_{\text{misel}}}{C_{\text{toplam}}} \times 100 \quad (3.1)$$

Kalibrasyon grafiğini oluşturmak amacıyla 50 mg  $\alpha$ -tokoferol, 50 ml saf metanolde (%100) çözülmüş ve 1000 ppm stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltiden yine metanolle seyreltmeler yapılarak 0.1 - 20 ppm aralığında dilüsyonlar hazırlanmıştır.  $\alpha$ -tokoferol için HPLC-RF sistemi ile hazırlanan kalibrasyon grafiği Şekil 3.7.'deki gibidir.



**Şekil 3.7.**  $\alpha$ -tokoferol biyogeçişliliğinin belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon grafiği

### 3.2.5. İstatistiksel analiz

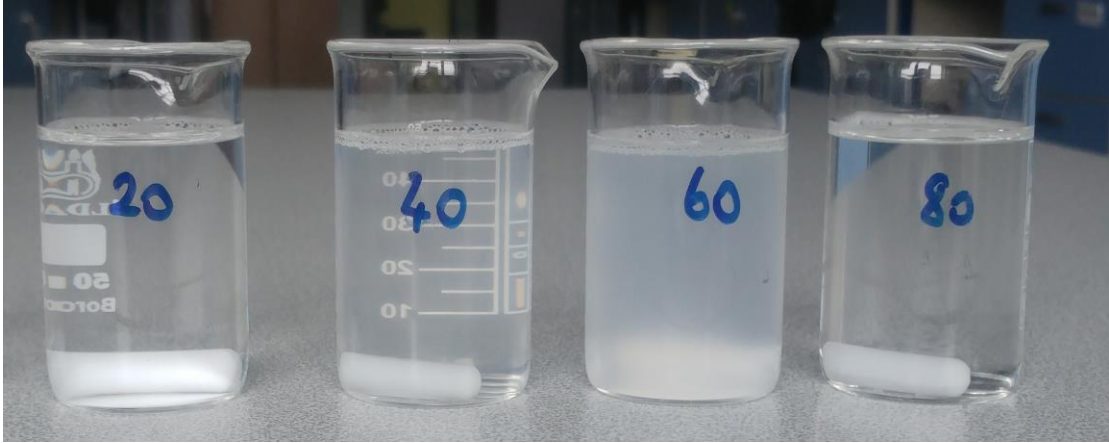
Tüm analizler en az 2 tekerrür olacak şekilde yapılmış ve elde edilen analiz sonuçlarının istatistiksel analizi 'SPSS 21.0 for Windows' paket programıyla değerlendirilmiştir. Analizler sonucu elde edilen veriler arasındaki farkların önem düzeyi “One-way ANOVA (Analysis of variances)” testi ve farklar Duncan ( $\alpha=0.05$ ) çoklu karşılaştırmalı post-hoc testiyle belirlenmiştir. Farklı grupların istatistiksel olarak önem düzeyleri a, b, c... olacak şekilde harflendirilerek belirtilmiştir. Bu harfler Duncan testinde oluşan grup sayısına göre, en düşük değerden başlayarak en yüksek değere doğru belirlenmiştir. Eğer herhangi bir sonuç aynı anda iki grupta yer almışsa; “ab”, “bc” gibi bir indisle belirtilmiştir. Simültane *in vitro* sindirim analizi ile ilgili örneklere ait istatistiksel tablolar EK 1’de verilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Nanoemülsiyon parametrelerinin belirlenmesi

#### 4.1.1. Tween tipi ve miktarının belirlenmesi

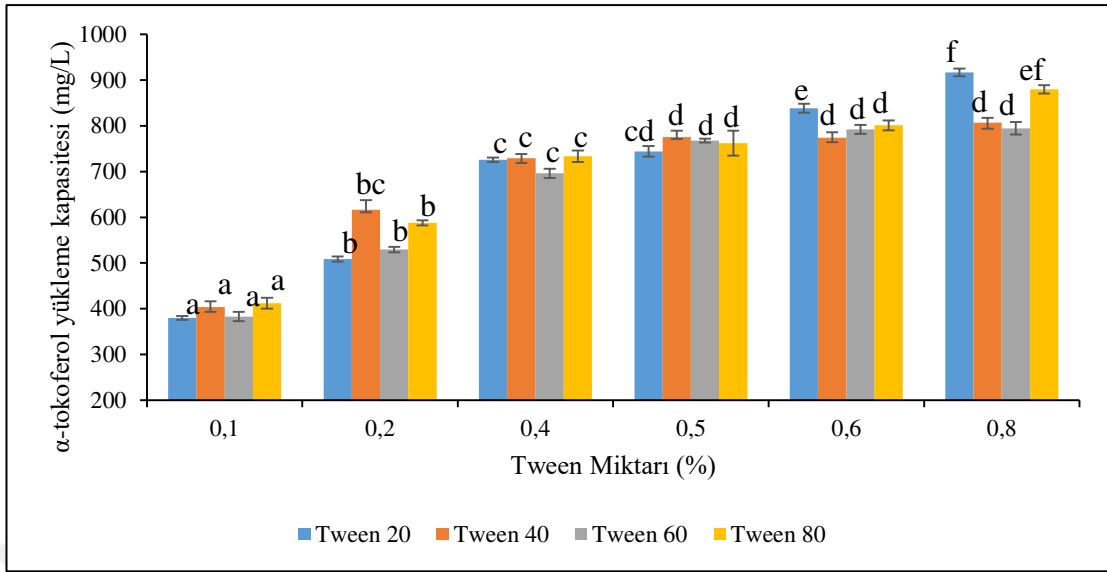
Lipofilik biyoaktif bileşenlerin (biyoaktif lipitler, tatlandırıcılar, antimikrobiyaller, antioksidanlar, nutrasötikler ve ilaçlar gibi) su içeren gıdalara dahil edilmelerini gerektiren, oral yolla tüketilebilen ve biyoaktif bileşenin sağlığa faydalı özelliğini göstereceği birçok ticari uygulama vardır. Bu amaca ulaşmanın en uygun yollarından biri, lipofilik aktif bileşenleri, mikroemülsiyonlar, nanoemülsiyonlar veya emülsiyonlar gibi kolloidal bazlı taşıyıcı sistemler içine yerleştirmektir. Böyle bir dağıtım sistemi, sulu bir ortamda süspansiyon haline getirilmiş küçük lipit bazlı partiküllerden oluşur (McClements, 2010; Ziania vd. 2012).



**Şekil 4.1.** Sabit Tween derişimi (% 0.4) kullanılarak oluşturulan emülsiyonların gösterimi

Bu çalışma kapsamında kayısı nektarını  $\alpha$ -tokoferol ile zenginleştirmede kullanılacak nanoemülsiyonun oluşturulmasında Tween tiplerinin  $\alpha$ -tokoferol moleküllerini, miseller içerisin alarak su içinde dağılabilir hale gelmesini sağlayacak miktar ve çeşidi belirlenmeye çalışılmıştır.

Şekil 4.1.'de farklı Tween tiplerinin sabit derişimi kullanılarak hazırlanan emülsiyonlar gösterilmiştir. Belirlenen derişimde kullanılan Tween tipleri içerisinde en berrak emülsiyonun Tween 20 olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.2.** Tween tipi ve miktarının  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesine etkisinin belirlenmesi

Şekil 4.2 incelendiğinde tüm Tween çeşit ve konsantrasyonları için en yüksek  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesinin Tween 20 kullanılan emülsiyonlarda olduğu gözlenmiştir. Tween 20'yi sırası ile Tween 80 ve Tween 40 kullanılan emülsiyonlar izlemiştir. En düşük yükleme kapasitesinin ise; bütün konsantrasyonlar için Tween 60 kullanılan emülsiyonlarda elde edildiği belirlenmiştir.

Bir çalışmada Tween çeşitlerinin yardımıyla berrak kayısı suyu elde edilmeye çalışılmış ve bu sayede kayısıda bulunan lipofilik bir bileşen olan  $\beta$ -karoten'in ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda en fazla ekstraksiyon veriminin Tween 20 kullanılan örneklerde olduğu belirlenmiştir. En düşük kazanımın ise Tween 60 ile yapılan örneklerde olduğu belirtilmiştir (Akalin 2016).

Domates suyundan likopen eldesinde Tween 80 yüzey aktif madde olarak kullanılmış ve yüksek basınçlı homojenizasyon tekniğinin hazırlanan nanoemülsiyonlarda damlacık boyutunu ( $d < 200$  nm) azalttığı ve likopen biyogeçişliliğinin arttığı belirlenmiştir (Salvia-Trujillo ve McClements, 2016).

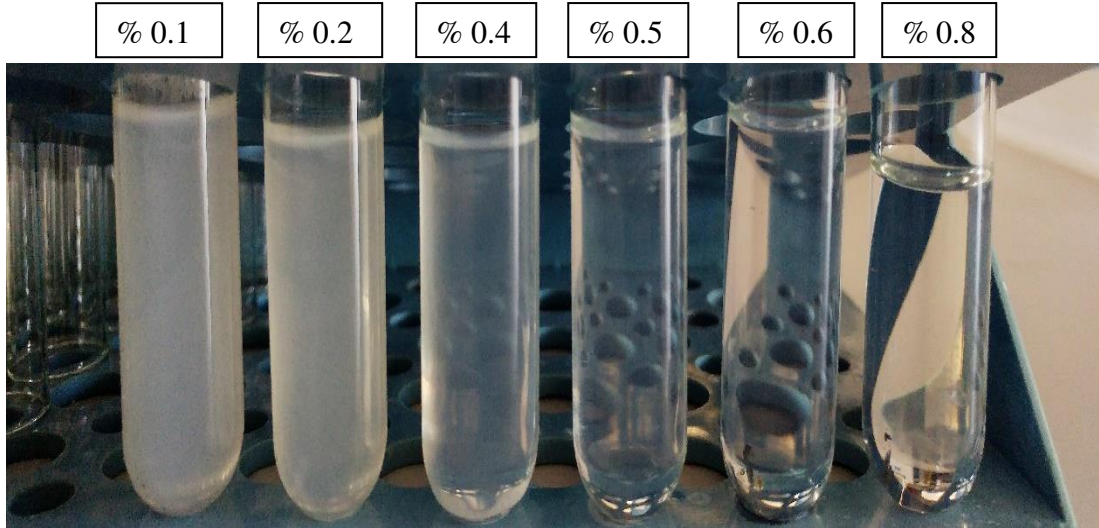
Artiga-Artigas ve arkadaşlarının (2018), yaptığı çalışmada lipofilik özelliğe sahip kurkuminin nanoemülsiyon oluşturularak enkapsüle edilmesi sağlanmış ve yüzey aktif madde olarak % 2 Tween 20 kullanılarak oluşturulan nanoemülsiyonların enkapsülasyon veriminin %75'in üzerinde olduğu belirlenmiştir.

Suda yağ emülsiyonları oluşturmak için, yağ fazının damlacıklara parçalanması ve yeni oluşturulan damlacıkları stabilize etmek için, damlacık ara yüzünde hızlı bir şekilde adsorbe olan, damlacıkların yüzeyini tamamen kaplayan ve yeni oluşturulan damlacıkların birleşmesini önlemek için sistemde yeterli miktarda emülsifiyer bulunmalıdır. Düşük konsantrasyonlarda kullanılan emülsifiyer, emülsiyon sisteminde damlacık ara yüzeyini tamamen kaplanamamasını bu nedenle oluşmaya başlayan yüzey tabakaları arasında stabilizasyonu sağlayamaz. (Qian ve McClements, 2011; Kargar, 2014).

Tween tipleri arasında nispeten daha düşük molekül ağırlığı ve daha yüksek HLB değerine sahip Tween 20 ile oluşturulan emülsiyonların daha berrak ve daha yüksek  $\alpha$ - tokoferol yükleme kapasitesinin varlığı belirlenmiştir. Suda yağ emülsiyonları için emülsiyon yağ fazındaki biyoaktif lipofilik bileşiklerin uygun HLB değerine sahip yüzey aktif madde kullanımı ile yükleme kapasitelerinin arttırılabileceği belirlenmiştir. Ayrıca emülsiyon hazırlamada kullanılacak diğer Tween tiplerinin uygun miktarının kullanılması ile  $\alpha$ - tokoferol yükleme kapasitesinin ve oluşturulan emülsiyonun kayısı nektarına ilavesi sonucunda  $\alpha$ - tokoferol biyogeçişliliğinin artması muhtemeldir.

#### **4.1.2. Misellerin oluşum konsantrasyonunun türbidimetrik olarak belirlenmesi**

Kritik misel konsatrasyonu pratik açıdan önemli bir parametredir ve misel oluşturucu bileşiğin yani yüzey aktif maddelerin karakteristik bir özelliğidir. Misellerin oluşmaya başladığı kritik misel konsatrasyonu esas olarak maddenin kimyasal yapısına bağlıdır; ayrıca solvent özellikleri, sıcaklık ve diğer maddelerin varlığından da etkilenir (Nesmerak ve Nemcova, 2006; Vincent, 2014).



**Şekil 4.3.** Farklı Tween (20) konsantrasyonları kullanılarak oluşturulan emülsiyonlar için misel oluşumunun türbidimetrik gösterimi

Kritik misel konsantrasyonu, yüzey aktif maddeler için; altında misellerin olmadığı ve üstünde misellerin oluşmaya başladığı konsantrasyonudur ve Şekil 4.3’de Tween 20 için misellerin oluşmaya başladığı konsantrasyonun % 0.4 olduğu söylenebilmektedir..

Şekil 4.4.’ te Tween 20, Tween 40, Tween 60 ve Tween 80 için misel oluşum konsantrasyonunu belirlemek amacıyla yapılan spektrofotometrik türbidite analizinin sonuçları verilmiştir.

Düşük enerjili metotlardan spontan emülsifikasyon metodu kullanılarak oluşturulan emülsiyonlar arasında kullanılan Tween 20 ve Tween 40 için % 0,4’ün üzerinde belirgin bir türbidite (bulanıklık) farkı gözlenememiştir.

Kritik misel konsantrasyonunun suda yağ emülsiyonlarında noniyonik emülsifiyerler kullanılarak yağ asidi oksidasyonu ile ilişkilendirildiği bir çalışmada; linoleik asidin Tween 20 ile hazırlanan emülsiyonlarında kritik misel konsantrasyonuna ulaşıldığında; kullanılan Tween 20’ nin karışık miseller içerisinde linoleik asidi ve benzer yağ asitlerini oksidasyona karşı koruduğunu göstermiştir. (Ponginebbi 1999)

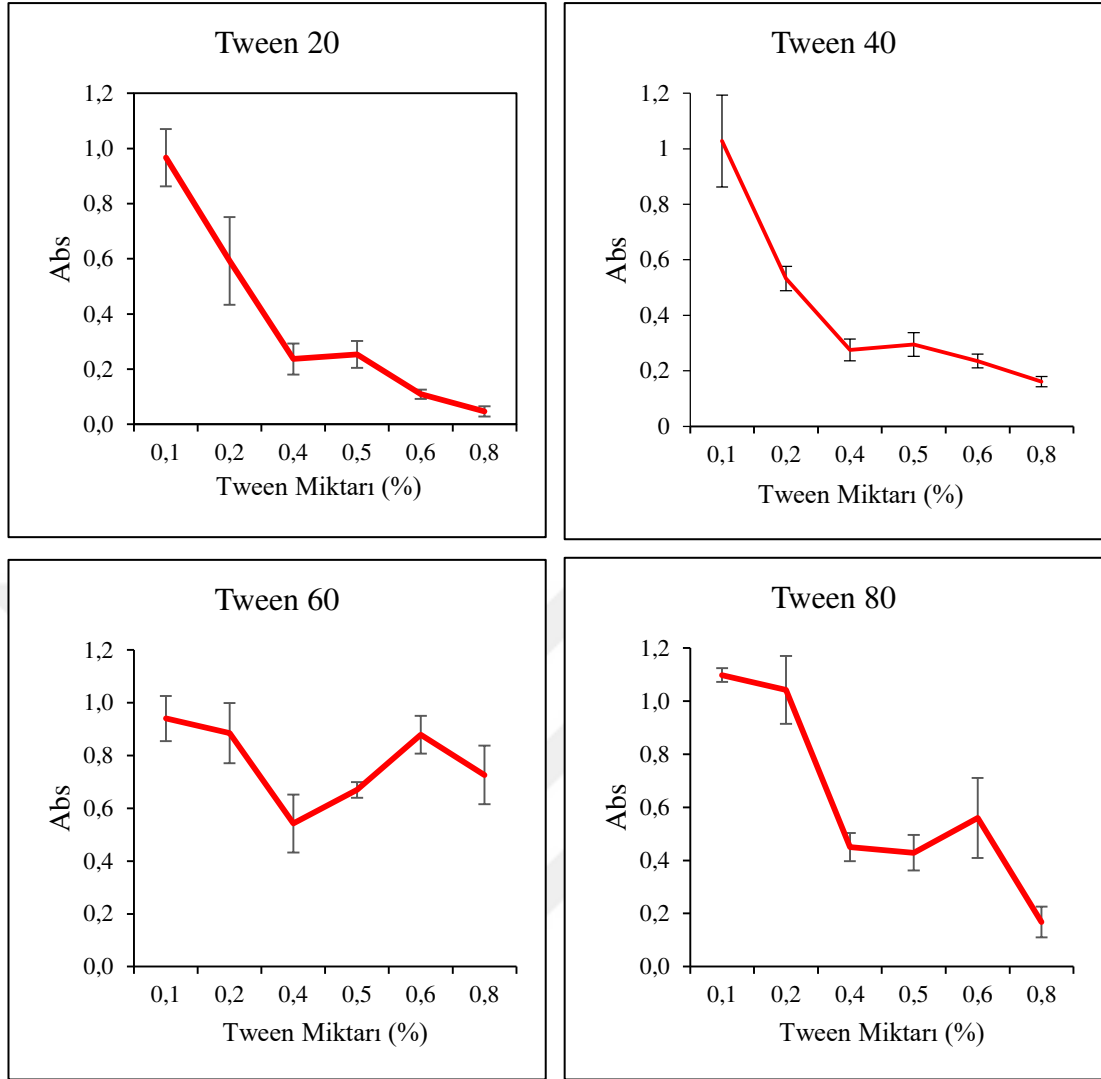
Kritik misel konsantrasyonunun, suda dağılılabılır (HLB: 8-16) yüzey aktif maddelerin HLB değerleri ile doğru orantılı olduğu bildirilmiştir. Ayrıca kritik misel konsantrasyonu minimum yüzey geriliminin olduğu konsantrasyondur ve yüksek HLB değerine sahip yüzey aktif maddelerle misellerin oluşumu yine yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonu gerektirmektedir. (Chen vd., 1997; Calva-Estrada vd., 2017). Ancak bütün Tween tipleri için misellerin oluşmaya başladığı konsantrasyon % 0.4 olarak değerlendirilmiştir.

Farklı HLB değerlerine (16.7, 13.5, 10.2) sahip yüzey aktif maddelerle ultrases destekli ve yüksek basınçlı homojenizasyon yöntemleri karşılaştırmalı kullanılarak böğürtlen suyu emülsiyonları hazırlanmıştır. Yüzey aktif maddeler içerisinde 16.7 HLB değerine sahip Tween 20'nin % 6 konsantrasyonda ve 2: 8 (h / h) faz oranında kullanılması halinde en stabil emülsiyonun ortaya çıkacağı belirtilmiştir. Ayrıca ultrases yöntemi ile 25 °C'de 60 günlük depolamadan sonra, yüksek basınçlı homojenizasyonla hazırlananlara kıyasla daha yüksek antioksidan stabilitesi ve daha düşük karoten bozunma oranına sahip emülsiyonların elde edileceği belirtilmiştir. (Calva-Estrada vd., 2017).

Tween çeşitlerinin kritik misel konsantrasyonları arasındaki fark, zincir uzunluğu ve polar baş grubundaki konfigürasyonların farklı olmasına, hidrofobik veya hidrofilik özellikte olmasına, misel oluşturma sıcaklığına, emülsiyon içerisindeki fazların oranına ve termodinamik özelliklerine bağlıdır (Mahmood ve Al-Kofee, 2013).

Bu çalışma ile kayısı nektarına eklenecek nanoemülsiyonu hazırlamada kayısı nektarının görünüm özelliklerini değiştirmeyecek Tween konsantrasyonun belirlenmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca, Tween tipleri için belirlenen yükleme kapasiteleri ile türbidite analizi sonuçları arasında paralellik görülmektedir. Kayısı nektarına eklenecek emülsiyon hazırlamada kullanılacak %0.4' lük Tween derişiminin;  $\alpha$ -tokoferolü miseller içerisinde kayısı nektarına ilavesini sağlayacak özellikte olduğu belirlenmiştir.



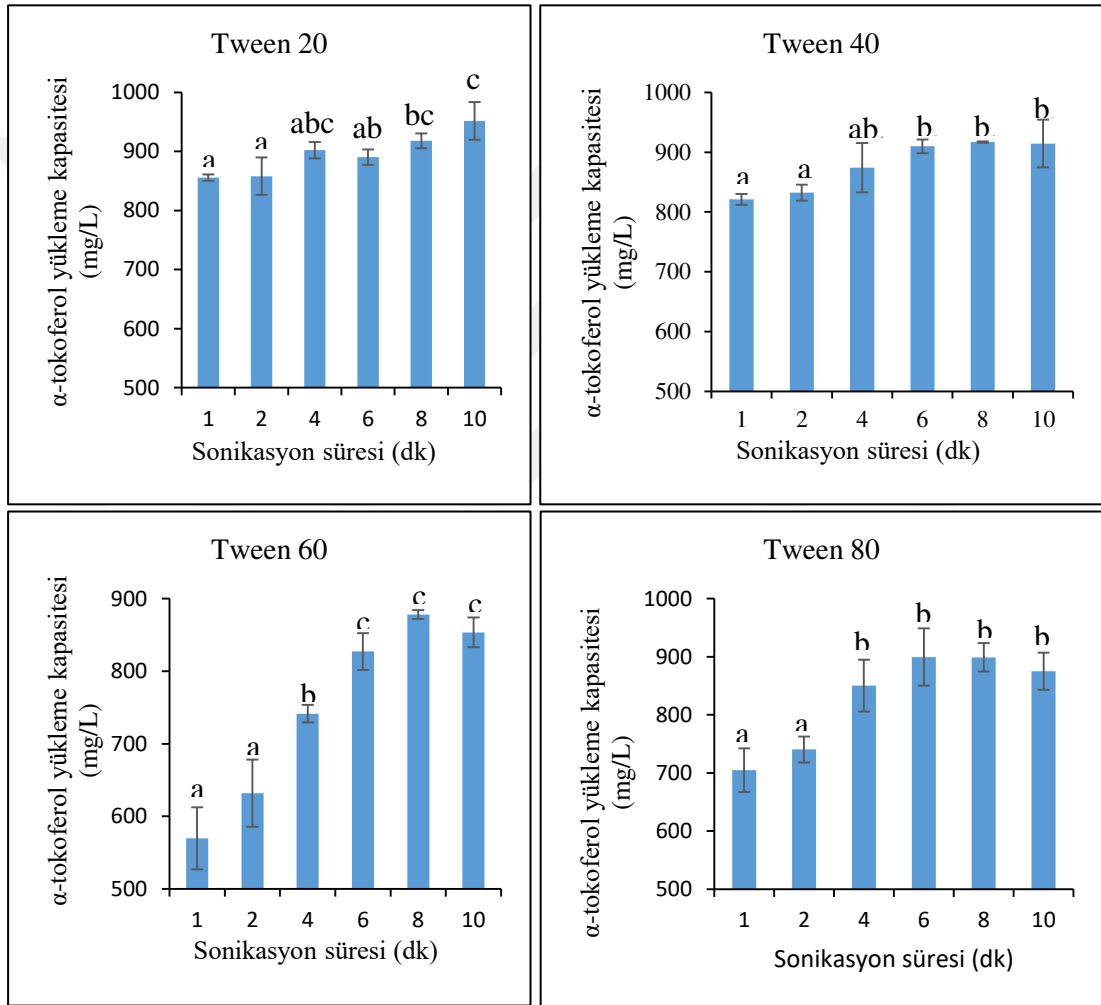
**Şekil 4.4.** Tween tipleri için misellerin oluşmaya başladığı konsantrasyonun belirlenmesi

#### 4.1.3. $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesi üzerine sonikasyon süresinin etkisinin belirlenmesi

Mekanik veya termal proseslerle gıda matriksinin yapısını bozarak likopen,  $\beta$ -karoten gibi lipofilik bileşiklerin emülsiyeye olmasını sağlayan ve aynı zamanda birbirine karışmayan iki fazın emülsiyeye olmasını sağlayan işlem homojenizasyon olarak adlandırılır. Homojenizasyon proseslerinden biri olan ultrases uygulamaları gıda

endüstrisinde enzim inaktivasyonu, homojenizasyon ve emülsiyon oluşturma ve filtrasyon gibi birçok işlemde etkin olarak kullanılmaktadır (Akalin 2016).

Emülsiyon oluştururken uygulanacak metod belirlenirken, hangi emülsifiyer maddenin kullanılacağı önemli bir parametredir. Küçük molekül ağırlığına sahip emülsifiyerler hem yüksek enerjili hem de düşük enerjili homojenizasyon tekniklerine elverişli iken; proteinler ve polisakkaritler yüksek enerji ile homojenizasyon tekniklerinde küçük molekül ağırlığına sahip emülsifiyerler kadar etkili değildir (Şişlioğlu 2019).



**Şekil 4.5.** Sonikasyon süresinin  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesine etkisinin belirlenmesi

Şekil 4.5 incelendiğinde, sonikasyon ile oluşturulan nanaoemülsiyonlarda Tween 60 haricindeki Tween tipleri için 4 dakikadan daha fazla uygulanan sonikasyon

işleminin  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark yaratmadığı belirlenmiştir ( $p<0,05$ ). Uzayan sonikasyon süresinin gerek maliyeti ve iş yükünü arttırması gerekse sonikasyondan kaynaklanan ısı enerjisinin  $\alpha$ -tokoferolün termal olarak parçalanmasına neden olacağı için kayısı nektarına eklenecek nanoemülsiyonların hazırlanması için sonikasyon süresi 4 dakika ile sınırlandırılmıştır. Tween 20 için artan sonikasyon süresine bağlı olarak (1-10 dakika)  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesi de artmaya devam etmiştir ( $p<0,05$ ).

Nispeten daha fazla  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesi sağlayan Tween 20'nin sonikasyon süresi arttıkça yükleme kapasitesinin artması, diğer Tween çeşitlerine nazaran daha fazla hidrofilik kısım içermesi ile açıklanabilir. Çünkü sonikasyon ile homojenizasyonun etkinliği ortamda bulunan emülsiyon türüne ve miktarına, ultrasonik dalgaların şiddetine bağlı olmakla birlikte su ve yağ fazlarının viskozitelerine de önemli ölçüde bağlıdır (Rai vd., 2018).

Sonikasyona bağlı olarak azalan partikül boyutunun, biyoaktif bileşenlerin nanoemülsiyon damlacıkları içerisinde katı-kristal formlarına kıyasla difüzyon hızlarının artması muhtemeldir. Öyle ki; aktif bileşenin boyutundaki iki kat azalma, difüzyon hızında dört kat artışa neden olmaktadır (Mauludin vd., 2009).

Yüksek sıcaklık uygulamaları ilaçları, nutrasötikleri veya biyoaktif bileşenlerin yanı sıra taşıyıcı kısımların bozunma hızını da artırabilir. Homojenizasyon aşamasının birkaç kez tekrarlanması gereken yüksek basınçlı homojenizasyon gibi uygulamalarda numunenin sıcaklığı 500 bar için 3-5 döngüde 10 ° C artmaktadır (Mehnert ve Mader, 2001). Benzer şekilde sonikasyona maruz bırakılan bütün örneklerde sıcaklık artışı olabilmektedir. 1-10 dk süreyle uygulanan sonikasyon sonucu oluşan nanoemülsiyonların sıcaklığı 32 - 69,5 °C arasında değişmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak  $\alpha$ -tokoferol'ün kimyasal bozunumu muhtemeldir. 8 dk ve 10 dk sonikasyon uygulanan örneklerde sıcaklığın artışına bağlı olarak nispeten daha düşük bir yükleme kapasitesinin elde edilmesi böylelikle açıklanabilmektedir.

Artan sonikasyon süresine bağlı olarak bütün nanoemülsiyonlarda 4 dk'dan sonra  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark

gözlemlenmemiştir. Artan difüzyon hızının ve  $\alpha$ -tokoferolun su içindeki çözünürlüğünün sonikasyon süresinin arttırılması ile artması sonucu  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesinde belirgin artış olmuştur ( $p<0,05$ ). Yüksek enerji gerektiren emülsiyon oluşturma yaklaşımlardan biri olan sonikasyon işlemi sayesinde  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesinin daha yüksek düzeye ulaştığı belirlenmiştir. Sonuç olarak  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesi sonikasyon süresine bağlı olarak değiştiği söylenebilmektedir.

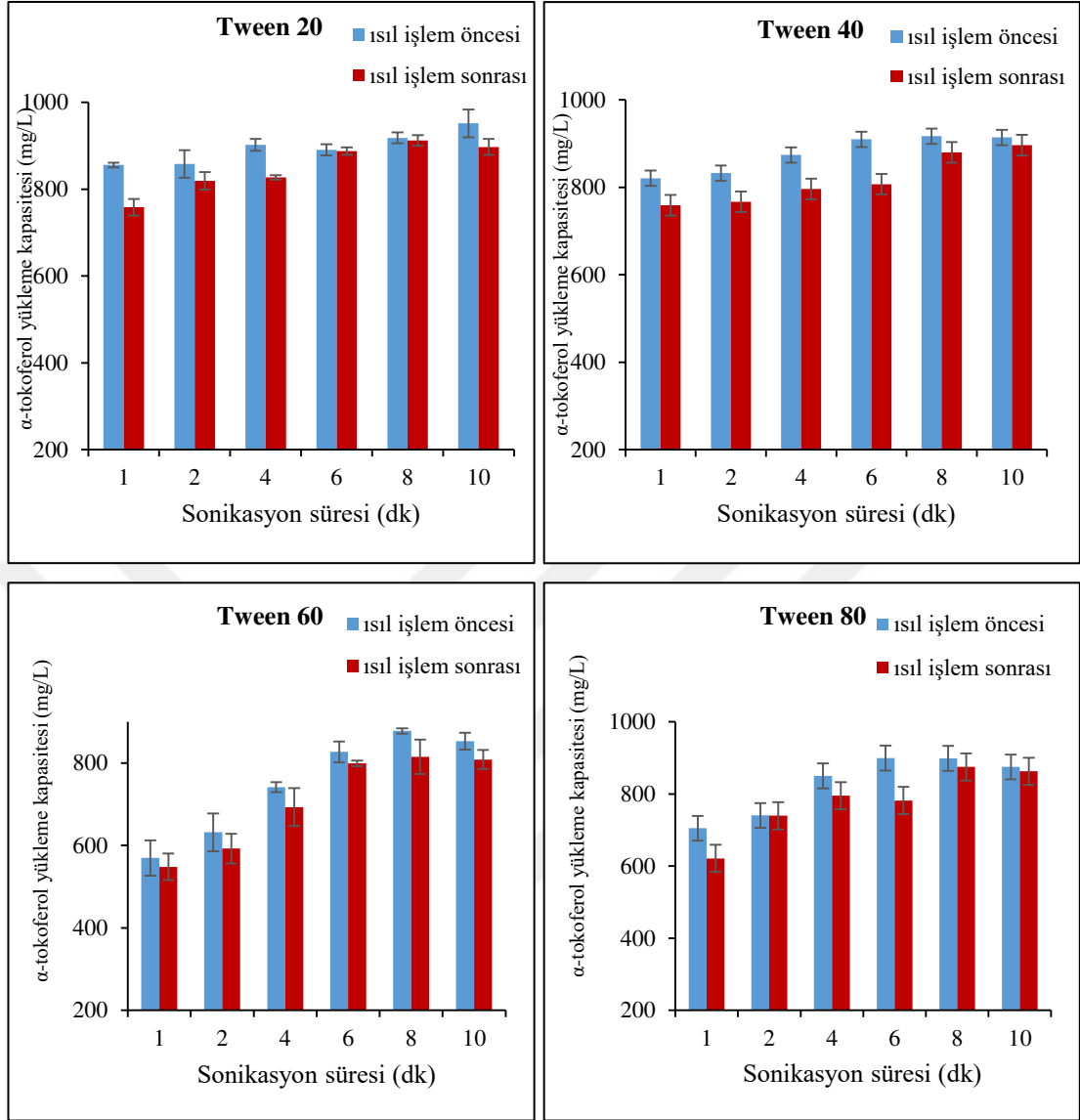
#### **4.2. Isıl İşlemin $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesi üzerine etkisi**

Şekil 4.6’da görüldüğü üzere, bütün Tween tipleri için emülsiyon örneklerinde yükleme kapasitesi değerinin ısıtma işlemiyle ilgili olarak 4 dakikaya kadar azaldığı belirlenmiştir. ( $p<0,05$ ).

Young (2018)’ın elde ettiği emülsiyonların ve kapsüllenmiş biyoaktif maddelerin ısıtma işlemi ve yüksek basınç uygulaması sonrası stabilitelerini incelenmiş ve kullanılan yüzey aktif maddeler içerisinde Tween 20’ nin enkapsüle edilmiş biyoaktiflere karşı koruyucu etkisinin diğer yüzey aktif maddelere göre daha yüksek olduğunu bildirmiştir.

Tween 40 için uygulanan ısıtma işlemi, bütün sonikasyon sürelerinde istatistiksel olarak anlamlı değişimler meydana getirdiği belirlenmiştir.

Tween 40 ‘ın sulu fazda misel halinde partikül boyutu, misel şekli, termodinamik ve termal stabilitesi X-Ray Saçılma tekniği ile araştırılmıştır. Çalışmada 15 - 45 °C arasında uygulanan ısıtma işleminin misel şeklinde herhangi bir değişikliğe yol açmadığı belirlenmiştir (Rogac 2007).



**Şekil 4.6.** Tween tipleri ile hazırlanan emülsiyonlarda ısıl işlemin  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesi üzerine etkisinin belirlenmesi

Isıl işlem,  $\alpha$ -tokoferol yükleme kapasitesinde uygulanan bütün sonikasyon sürelerinde bütün Tween tipleri için önemli bir kayba yol açmıştır. Üstelik ısıl işlem, 4 dk sonikasyon uygulanan bütün Tween örneklerinde istatistiksel olarak önemli bir değişim oluşturmuştur. ( $p < 0,05$ ).

Isıl işlem uygulamasına bağılı olarak Tween 60 ile hazırlanan emülsiyonlar, Tween 20 ile hazırlananlara benzer şekilde 4. dakikadan sonraki sonikasyon sürelerinde istatistiksel bir  $\alpha$ - tokoferol kaybı oluşturmamıştır ( $p>0,05$ ).

Tween 80 ile hazırlanan emülsiyonlardan 2 dakika sonikasyon uygulananlardan başlayarak 10 dakika uygulananlara kadar ısı́l işlem ile  $\alpha$ - tokoferol yükleme kapasitesinde anlamlı bir değişiklik göstermemişlerdir ( $p>0,05$ ).

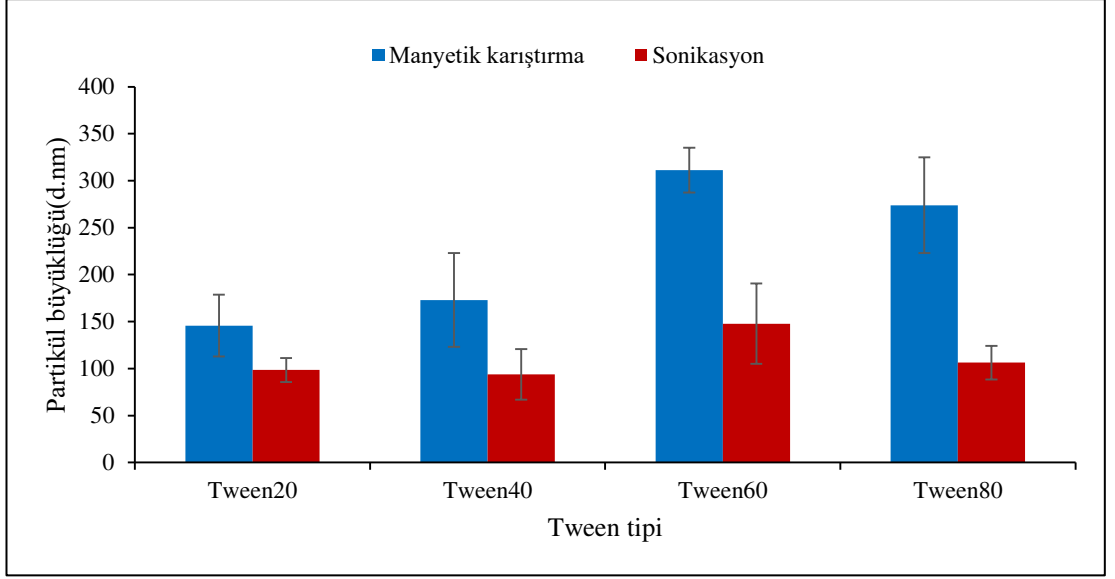
Su fazına belirli derişimde eklenen  $\alpha$ - tokoferol ve farklı Tween miktarı ile hazırlanan emülsiyonlarda sonikasyon süresinin artmasına bağılı olarak partikül boyutu azalmaktadır. Ayrıca uygulanan ısı́l işlem süresinin artması ise; viskoziteyi azaltmaktadır. Azalan partikül boyutu ise yüzey alanını arttırmakta ve artan yüzey alanı özellikle misellerin oluşmaya başladığı 4 dakika sonikasyon süresine kadar bütün Tween tipleri ile oluşturulan emülsiyonların termal stabilitesini azaltmaktadır. 4-10 dk aralığında uygulanan sonikasyon işleminin misel oluşumuna katkıda bulunması nedeniyle bu aralıkta Tweenlerin koruyucu etkisinden bahsetmek mümkün olabilmektedir.

### **4.3. Nanoemülsiyonların Partikül Büyüklüğü ve Yüğü**

#### **4.3.1. Nanoemülsiyon partikül büyüklüğü**

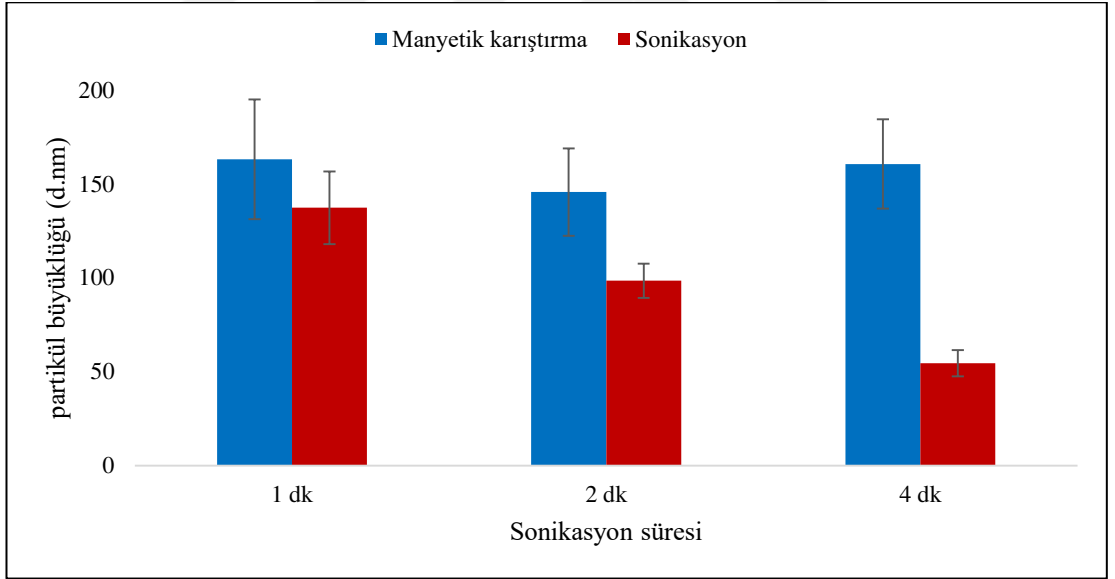
Farklı Tween tiplerinin % 0.4'lük derişimi kullanılarak hazırlanan nanoemülsiyonların partikül büyüklüğü analizi sonuçları Şekil 4.7'de verilmiştir.

Başlangıçta ön emülsiyon olarak hazırlanan ve sonrasında 2 dakika süre ile sonikasyona maruz bırakılan emülsiyonların nanoemülsiyon boyutuna gelmesi sağlanmıştır. Genel olarak 145 d.nm (Tween 20)- 312 d.nm (Tween 60) aralığında spontane emülsifikasyon metodu uygulanarak hazırlanan ön emülsiyonlar sonikasyon işleminin ardından nano / mikroemülsiyon (100-200 nm) boyutuna indirilmiştir.



**Şekil 4.7.** Tween çeşitlerinin nanoemülsiyon partikül büyüklüğü üzerine etkisinin belirlenmesi

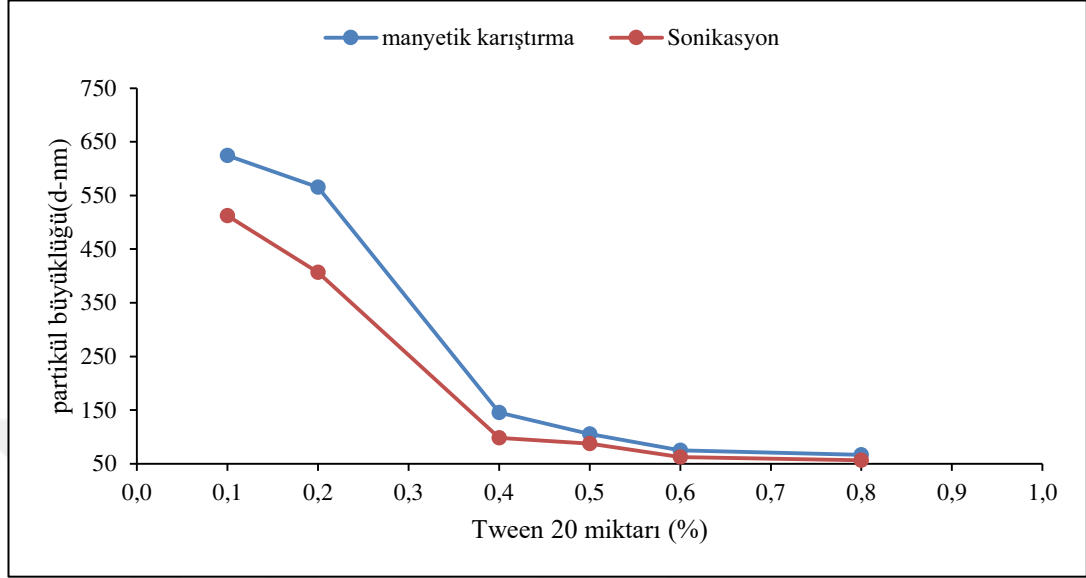
Artan sonikasyon süresine bağlı olarak (1-4 dk) en düşük partikül büyüklüğü Tween 20 (54,5 nm) ile elde edilmiştir (Şekil 4.8).



**Şekil 4.8.** Tween 20 emülsiyonuna uygulanan sonikasyon işlemi süresinin partikül büyüklüğü üzerine etkisi

Şekil 4.9’da görüldüğü üzere; Tween 20 derişiminin artışına bağlı olarak azalan partikül boyutu görülmektedir. % 0.4 emülsifiyer konsantrasyonuna ulaşıldıktan sonra

partikül büyüklüğü mikroemülsiyon boyutuna gelmiştir. % 0.4 ile % 0.8 aralığında ise hem ön emülsiyonlarda hemde nanoemülsiyonlar arasında belirgin bir partikül boyutu azalışı görülmemiştir. (98,4 - 56,4 d.nm).



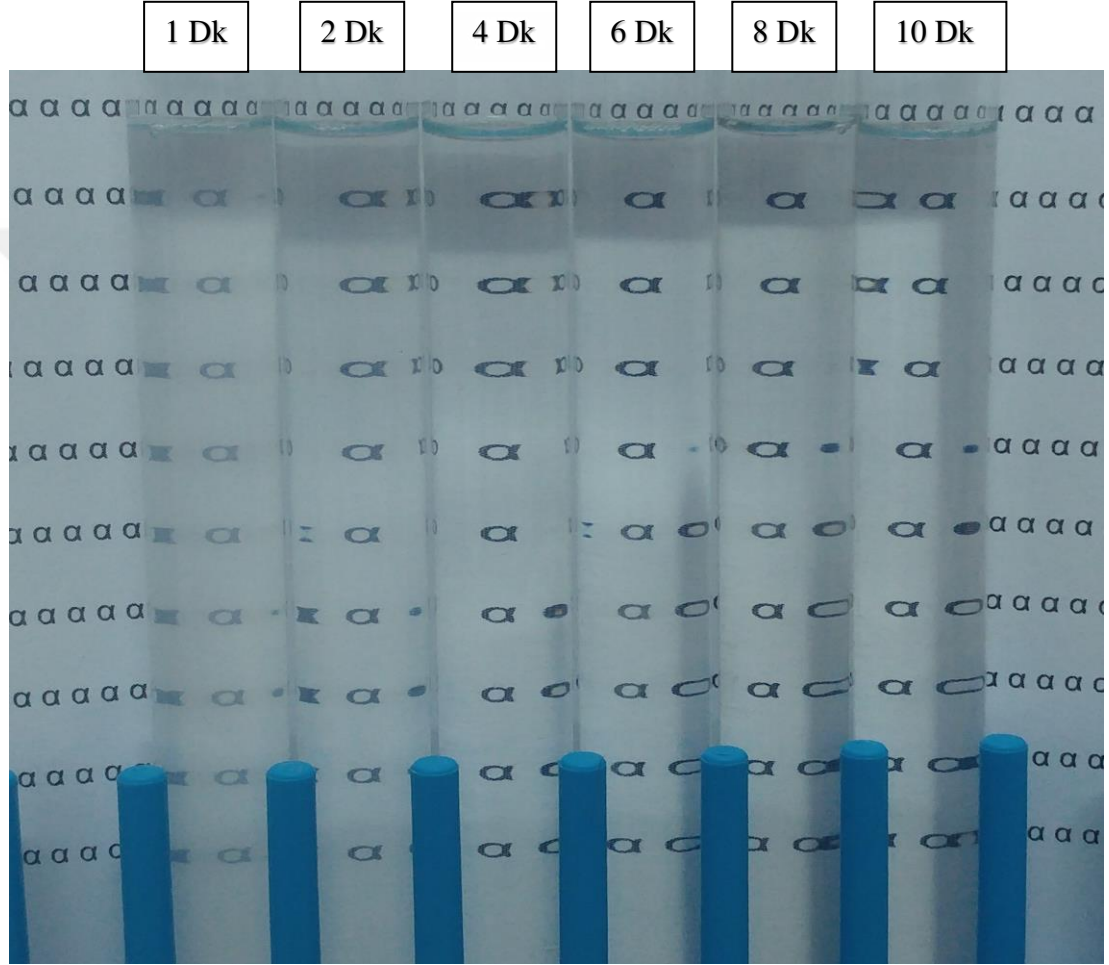
**Şekil 4.9.** Tween 20 derişiminin partikül büyüklüğü üzerine etkisinin belirlenmesi

Bir nanoemülsiyon içindeki parçacıkların boyutu önemlidir, çünkü optik, reolojik, kararlılık ve salınım özelliklerini etkiler. Bir emülsiyonun parçacık büyüklüğü dağılımı, genellikle değişen emülsiyon hazırlama koşulları (sıcaklık vb.) ve fazların bileşimi ile kontrol edilebilir. Örneğin, yüksek enerjili yöntemlerde damlacık ebadı, enerji şiddetine ve süresine, kullanılan emülgatörün tipine ve konsantrasyonuna, oluşan arayüzey gerilimine ve sürekli fazların bağl viskozitelerine bağlıdır. (McClements ve Rao, 2011).

$\beta$ -karotenin yüksek basınçlı homojenizasyonla nanoemülsiyonlarının oluşturulmasında emülsiyon karakterizasyonu ve stabilite değerlendirmesi analizinde emülsifiyer tipi ve miktarı (Tween 20, 40, 60, 80- %4-%12), homojenizasyon şiddeti ve süresi (1.aşama 140 MPa, 2.aşama 14 MPa) ve emülsiyon oluşturma sıcaklığının partikül büyüklüğü ve dağılımına etkisi (30-70°C) araştırılmıştır. Araştırma sonucunda Tween 20 oluşturulan nanoemülsiyonların kullanılan sürfaktan derişimine göre en küçük partikül boyutlarına (%4=  $173 \pm 2,07$  nm, %12=  $134 \pm 2,71$  nm) ve en

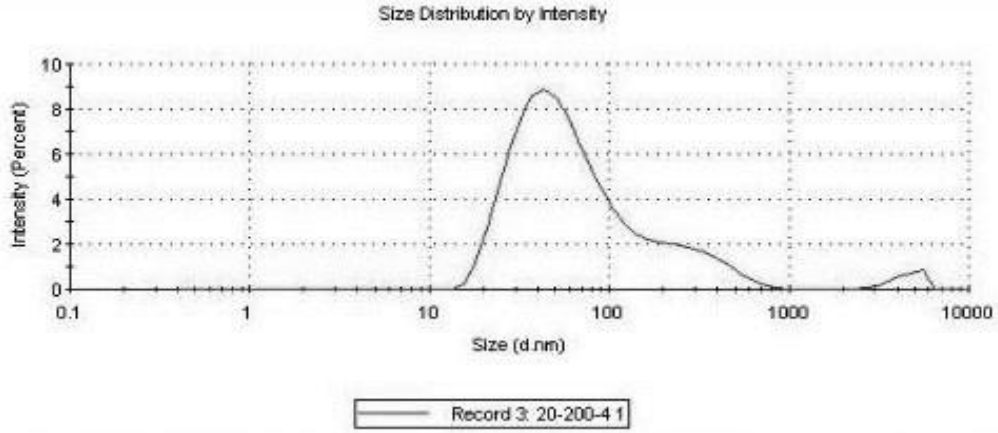
dar boyut dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca homojenizasyonda kullanılan basınç değerinin partikül büyüklüğü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. (60 MPa = 168 nm, 140 MPa = 114 nm) (Yuan vd., 2008). Çalışmada belirtilen değerler partikül büyüklüğü analizi ile paralellik göstermektedir.

Tween 20 ile hazırlanan emülsiyonların sonikasyon süresine bağlı olarak partikül büyüklüğünün değişimi Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



**Şekil 4.10.** Tween 20 kullanılarak hazırlanan emülsiyonların sonikasyon süresine bağlı partikül büyüklüğü değişiminin gösterimi

Ayrıca Tween 20'nin % 0.4' lük derişimi kullanılarak hazırlanan ve 4 dk süreyle sonikasyon işlemine tabi tutularak nanoemülsiyeye hale getirilmiş  $\alpha$ - tokoferol emülsiyonunun Zeta-sizer cihazında ölçülen partikül dağılımı grafiği Şekil 4.11' de verilmiştir.



**Şekil 4.11.** Tween 20 (%0.4) ile hazırlanan nanoemülsiyon partikül dağılım grafiği

#### **4.3.2. Nanoemülsiyon partikül yükü (ç potansiyeli)**

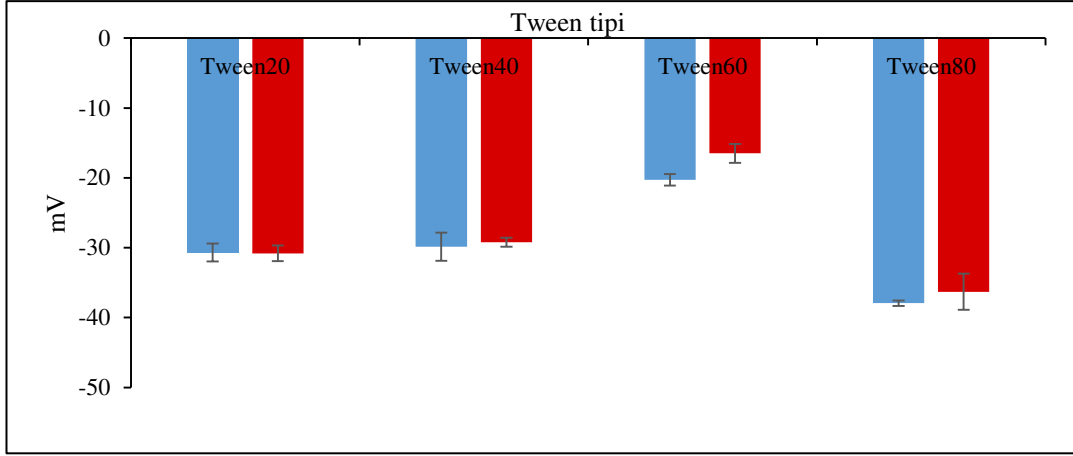
Hazırlanan nanoemülsiyonların zeta (ç) potansiyeli Şekil 4.12’de verilmiştir. Zeta potansiyeli sonuçlarına göre, zeta potansiyeli en düşük Tween 60 (-16,5) , en yüksek zeta potansiyeli ise Tween 80 kullanılan emülsiyonlarda (-37.9 mV) olarak bulunmuştur. Pratik olarak, zeta potansiyeli genellikle damlacıkların elektriksel özellikleri ile alakalıdır ve doğal olarak yüklü herhangi bir iyonun emülsiyon içerisindeki adsorpsiyonuna bağlıdır (McClements, 2010). Termodinamik stabilitenin belirlenmesinde rol oynayan zeta potansiyeli analizi ile bütün Tween çeşitleri için oluşturulan nanoemülsiyonların termodinamik stabilitesi hakkında yorum yapılabilir: Tween80>Tween20>Tween>40>Tween60 sıralaması elde edilmektedir.

Uygulanan sonikasyon işlemi ile nanoemülsiyonlardaki partikül boyutunun küçülmesi ve partikül dağılımının yerini nispeten daha küçük damlacıklara bırakması ile termodinamik stabilite azalmakta ve koalesans, flokülasyon gibi damlacık interaksiyonlarının artması beklenmektedir. Şekil 4.13’ de Tween 80’e ait bir zeta potansiyeli grafiği verilmiştir.

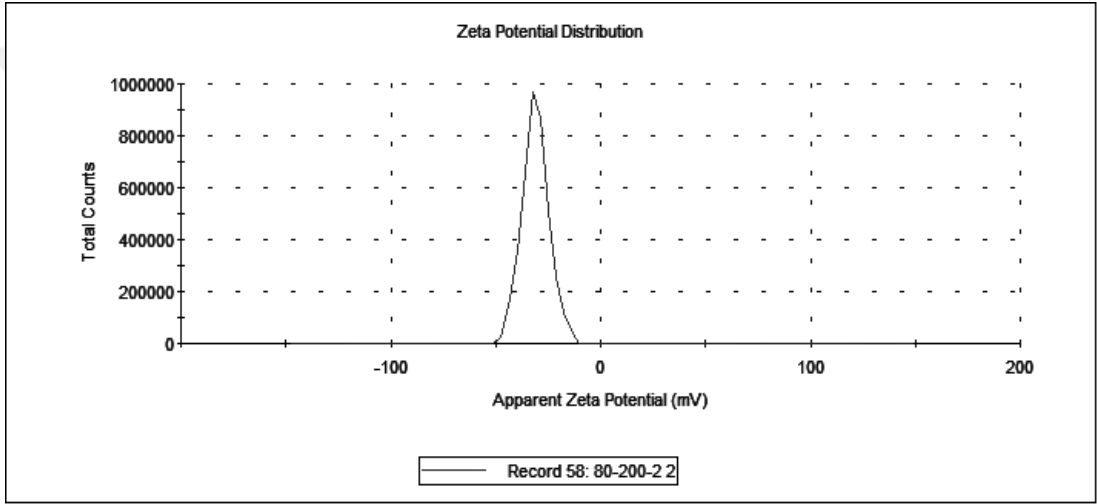
Tween 20 ve Tween 80'nin kullanıldığı mikroakışkanlaştırma metodu ile hazırlanmış  $\beta$ -karoten nanoemülsiyonun partikül boyutu ve zeta potansiyeli gibi elektriksel özellikleri incelenmiştir. Araştırmaya göre nanoemülsiyon oluşturmada % 4 oranında kullanılan Tween tipleri içerisinde Tween 80'nin partikül boyutunun Tween 20 ye göre daha yüksek Tween80 (127.3 nm) - Tween20 (118.6 nm), zeta potansiyelinin ise negatif yönde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Tween 80 (12.40 mV) – Tween 20 (-9.50mV). Ayrıca kullanılan sürfaktan miktarının artması ile (%4-%12) birlikte zeta potansiyelinin bütün Tweenler için arttığı gösterilmiştir (Ji Jo ve Kwon, 2014). Bu etki, partikül yükü çalışması için benzer şekilde, artan sürfaktan konsatrasyonunun emülsiyon partikül dış yüzeyine adsorbe olmuş aşırı miktardaki yüzey aktif maddeden kaynaklı olduğu söylenebilir.

Noniyonik emülsifiyerlerle oluşturulan nanoemülsiyonların teorik olarak partikül yüklerinin olmaması beklenir ancak çoğunlukla dispers fazda bulunan serbest yağ asitlerinden ya da safsızlıklardan kaynaklı olarak negatif yük taşıyabileceği bildirilmiştir (Şişlioğlu, 2019).

Bütün Tween çeşitleri için -30 mV düzeylerinde belirlenen ve özellikle Tween 20, Tween 40 ve Tween 80 ile oluşturulan nanoemülsiyonların teorik olarak stabil olduğu söylenebilmektedir. Farklı Tween tipleri ile hazırlanan nanoemülsiyonlarda zeta potansiyelinin bu düzeyde bulunması Tween çeşitlerinin noniyonik özellikte olmasından kaynaklanmaktadır ve Tweenlerin nanoemülsiyon oluşturmak için kullanılabilirliğini kanıtlamaktadır.



**Şekil 4.12.** Tween tipinin nanoemülsiyon partikül yükü ( $\zeta$ -potansiyeli) üzerine etkisi



**Şekil 4.13.** Tween 80 (% 0.4) ile hazırlanan nanoemülsiyonun zeta ( $\zeta$ ) potansiyeli

#### 4.4. *In Vitro* Sindirim Analizi ve Biyogeçişliliğin belirlenmesi

##### 4.4.1 $\beta$ -karoten biyogeçişliliğinin belirlenmesi

Çizelge 4.1’de Tween tiplerine ait nanoemülsiyonların kayısı nektarına eklendikten sonra, GIT modelinden geçirildikten sonraki  $\beta$ -karotenin biyogeçişliliğine ait değerler gösterilmiştir. Buna göre;  $\beta$ -karoten için Tween çeşitleri kullanılarak oluşturulan kayısı nektarlarında biyogeçişlilik değerleri Tween 20 için; % 28,45, Tween 40 için; % 25,49, Tween 60 için % 21,06, Tween 80 için % 25,73 olduğu belirlenmiştir. Kontrol örneği için; biyogeçişlilik değeri ise; %15,31 dir.

**Çizelge 4.1.** Farklı Tween tiplerine ait zenginleştirilmiş kayısı nektarlarında  $\beta$ -karoten biyogeçişlilik değerleri (mg  $\beta$ -karoten / 100 ml kayısı nektarı)

| Faz              | Kontrol              | Tween20              | Tween40               | Tween60              | Tween80               |
|------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Başlangıç        | 0,691 $\pm$          | 2,373 $\pm$          | 1,915 $\pm$           | 1,759 $\pm$          | 1,958 $\pm$           |
|                  | 0,092 <sup>d,A</sup> | 0,140 <sup>d,C</sup> | 0,093 <sup>c,B</sup>  | 0,111 <sup>c,B</sup> | 0,121 <sup>d,B</sup>  |
| Ağız             | 0,523 $\pm$          | 2,004 $\pm$          | 1,808 $\pm$           | 1,627 $\pm$          | 1,703 $\pm$           |
|                  | 0,105 <sup>c,A</sup> | 0,245 <sup>c,C</sup> | 0,105 <sup>c,BC</sup> | 0,098 <sup>c,B</sup> | 0,134 <sup>c,B</sup>  |
| Mide             | 0,364 $\pm$          | 0,979 $\pm$          | 0,865 $\pm$           | 0,787 $\pm$          | 0,897 $\pm$           |
|                  | 0,014 <sup>b,A</sup> | 0,091 <sup>b,C</sup> | 0,086 <sup>b,BC</sup> | 0,050 <sup>b,B</sup> | 0,055 <sup>b,BC</sup> |
| İnce<br>bağırsak | 0,106 $\pm$          | 0,675 $\pm$          | 0,488 $\pm$           | 0,371 $\pm$          | 0,504 $\pm$           |
|                  | 0,029 <sup>a,A</sup> | 0,044 <sup>a,C</sup> | 0,045 <sup>a,B</sup>  | 0,087 <sup>a,B</sup> | 0,111 <sup>a,B</sup>  |

\*Ortalama derişim  $\pm$  standart sapma. Sonuçlar üç tekerrür ortalamasıdır (n=3). Aynı sütunda farklı küçük harflerle (a-d) gösterilen ortalamalar birbirinden  $p < 0,05$  düzeyinde farklıdır. Aynı satırda farklı büyük harflerle (A-C) gösterilen ortalamalar her bir GIT fazının birbirinden  $p < 0,05$  düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

#### 4.4.2. $\alpha$ - tokoferol biyogeçişliliğinin belirlenmesi

$\alpha$ - tokoferol biyogeçişliliğinin belirlenmesi amacıyla yapılan HPLC analizine ait sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir. Santrifüjlenen sindirilmiş kayısı nektarlarının filtre edildikten sonra berrak misel kısmında bulunan  $\alpha$ - tokoferol derişiminin hesaplanması esasına dayanan bu analizde;  $\alpha$ - tokoferol biyogeçişlilik değerleri Tween 20, Tween 40, Tween 60 ve Tween 80 için sırasıyla; 22,37, 21,49, 19,51, 19,80 dir. Kontrol örneğinin biyogeçişlilik değeri ise; 16,44 dür.

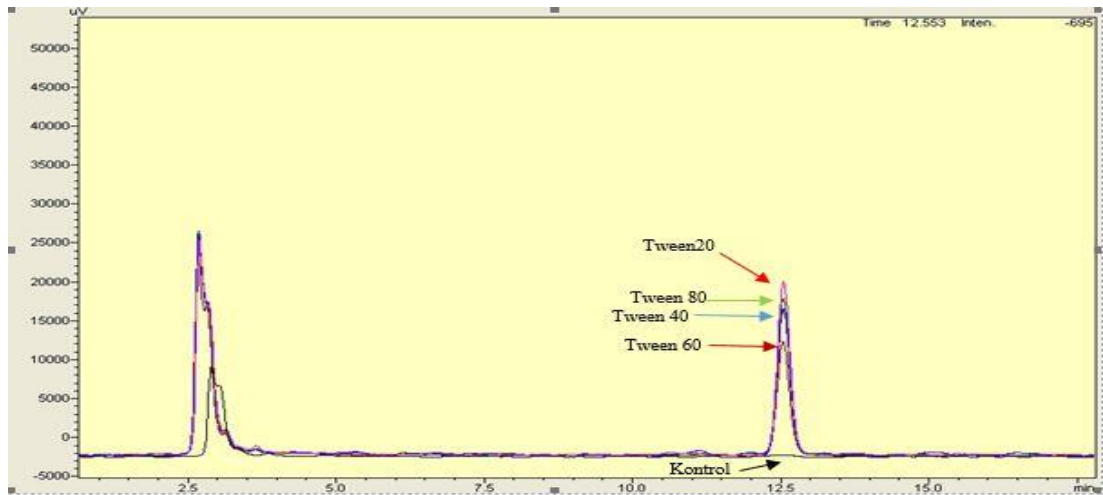
$\alpha$ - tokoferol biyogeçişliliğini belirlemek amacıyla yapılan simüle sindirim analizi için bütün Tween tipleri ile hazırlanan zenginleştirilmiş kayısı nektarlarında ağız ve mide sindiriminde belirgin bir derişim gözlenmemiştir ( $p > 0,05$ ). Bağırsak fazı göz önüne alındığında; Tween tipleri içerisinde  $\alpha$ - tokoferol biyogeçişliliği en yüksek olan

Tween 20 olup; en düşük biyogeçişlilik oranı Tween 60 ile hazırlanan kayısı nektarlarında gözlenmiştir ( $p<0,05$ ).

**Çizelge 4.2.** Farklı Tween tiplerine ait zenginleştirilmiş kayısı nektarlarında  $\alpha$ -tokoferol biyogeçişlilik değerleri (mg  $\alpha$ -tokoferol / 100 ml kayısı nektarı)

| Faz              | Kontrol              | Tween20              | Tween40               | Tween60               | Tween80               |
|------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Başlangıç        | 0,822 $\pm$          | 176,077 $\pm$        | 161,358 $\pm$         | 152,419 $\pm$         | 170,259 $\pm$         |
|                  | 0,172 <sup>c,A</sup> | 7,745 <sup>d,D</sup> | 2,426 <sup>c,C</sup>  | 5,126 <sup>c,B</sup>  | 4,239 <sup>c,D</sup>  |
| Ağız             | 0,832 $\pm$          | 158,960 $\pm$        | 144,869 $\pm$         | 148,376 $\pm$         | 158,035 $\pm$         |
|                  | 0,096 <sup>c,A</sup> | 5,022 <sup>c,B</sup> | 20,102 <sup>c,B</sup> | 11,757 <sup>c,B</sup> | 11,835 <sup>c,B</sup> |
| Mide             | 0,615 $\pm$          | 79,807 $\pm$         | 72,414 $\pm$          | 70,794 $\pm$          | 82,366 $\pm$          |
|                  | 0,037 <sup>b,A</sup> | 8,490 <sup>b,B</sup> | 8,210 <sup>b,B</sup>  | 5,563 <sup>b,B</sup>  | 6,519 <sup>b,B</sup>  |
| İnce<br>bağırsak | 0,135 $\pm$          | 39,385 $\pm$         | 34,670 $\pm$          | 29,735 $\pm$          | 33,708 $\pm$          |
|                  | 0,027 <sup>a,A</sup> | 2,746 <sup>a,C</sup> | 4,522 <sup>a,BC</sup> | 3,136 <sup>a,B</sup>  | 3,233 <sup>a,BC</sup> |

\*Ortalama derişim  $\pm$  standart sapma. Sonuçlar üç tekerrür ortalamasıdır ( $n=3$ ). Aynı sütunda farklı küçük harflerle (a-d) gösterilen ortalamalar birbirinden  $p<0,05$  düzeyinde farklıdır. Aynı satırda farklı büyük harflerle (A-D) gösterilen ortalamalar her bir GIT fazının birbirinden  $p<0,05$  düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.14.** Zenginleştirilmiş kayısı nektarlarının son sindirim ürünlerindeki  $\alpha$ -tokoferole ait HPLC kromatogramı

Şekil 4.14'te simüle ince bağırsak sindirimi gerçekleştirilen son sindirim ürünlerinin misellar fazında bulunan yani insan vücudu tarafından emilebilir  $\alpha$ -tokoferole ait HPLC kromatogramı verilmiştir.

E vitamini quillaja saponin, whey proteini izolatu ve arabik gum ile emülsifiye edilmiş emülsiyonların *in vitro* sindirim analizi ile biyogeçişlilikleri belirlenmiştir. Kullanılan surfaktan maddenin tipine bağlı olarak E vitamini biyogeçişliliği %65-%85 aralığında bulunmuştur (Lv vd., 2019).

Farklı kuşburnu türlerindeki pektin içeriğinin  $\alpha$ -tokoferol,  $\beta$ -karoten, likopen, ve rubikstantin gibi lipofilik bileşenlerin simüle sindirim sistemi oluşturularak biyogeçişlilik düzeyleri karşılaştırılmıştır. Çalışmada örnekler enzimle muamele edilerek pektinin parçalanması sağlanmış ve kuşburnu türleri için biyogeçişlilik değerleri hesaplanmıştır.

Biyogeçişlilik değerleri  $\beta$ -karoten için ortalama  $\% 67 \pm 6$ , likopen için  $\% 32 \pm 5$ , rubikstantin için  $\% 63 \pm 2$  olarak belirlenmiştir.  $\alpha$ -tokoferol için biyogeçişlilik değeri ise  $\% 60$ -82 aralığında değişebildiği bildirilmiştir (Al-Yafeai ve Böhm, 2018).

Ana diyet kaynakları içerisindeki karotenoidlerin ve E vitamininin biyolojik olarak erişilebilirliği  $\% 0.1$  (ham domatesten  $\beta$ -karoten) ile neredeyse  $\% 100$ 'e (beyaz ekmekten  $\alpha$ -tokoferol) kadar değişkenlik göstermektedir. Biyolojik olarak erişilebilirlik genel olarak mikro-bileşen türlerine göre (lutein >  $\alpha$ -karoten,  $\beta$ -karoten > likopen ve  $\alpha$ -tokoferol >  $\gamma$ -tokoferol) şeklindedir (Reboul vd., 2006).

Yang ve McClements (2013)'in yaptığı bir çalışmada  $\alpha$ -tokoferol asetat kullanılmış ve emülsiyon oluşturmakta kullanılan yağ asidi zincirinin uzunluğunun  $\alpha$ -tokoferol dönüşümü ve biyogeçişliliğine etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Orta zincir uzunluklu yağ asidinin kullanılması ile  $\%17$  biyogeçişliliğe sahip  $\alpha$ -tokoferolün, uzun zincir uzunluklu yağ asidi kullanılarak emülsiye edilmesiyle birlikte biyogeçişliliğinin  $\%39$ 'a çıktığı bildirilmiştir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kayısı ülkemizde çok miktarda üretilen meyvelerden biridir ve kayısı suyu (nektarı) üretimi de yine önemli düzeydedir. Ancak kayısı nektarı ülkemizde gün geçtikçe yerini biraz daha kuru kayısı ve endüstriyel özellikteki diğer katma değer ürünlere bırakmaktadır.

Kayısı suyu (nektarı) endüstriyel olarak üretimi yapılan bir ürün olmasına karşın kayısı nektarının zenginleştirilmesi ile alakalı çalışmalar oldukça sınırlıdır. Meyve sularının zenginleştirilmesi esaslı çalışmalara bakılacak olursa meyve suyu olarak ilk sıralarda portakal suyu gibi revaçta ve bilindik meyve suları yer almaktadır. Günümüzde meyve suyu dâhil çoğu işlenmiş gıda  $\beta$ -karoten yönüyle zenginleştirilmektedir. Ancak kayısı nektarının, kayısıdaki mevcudiyeti hâlihazırda çok fazla olan lipofilik özellikteki  $\beta$ -karoten dışında  $\alpha$ - tokoferol benzeri bir bileşen ile zenginleştirilmesine ait bilgiye rastlanmamıştır.

$\alpha$ - tokoferol gibi biyoaktif bileşenlerin doğrudan vücuda alınması yerine oldukça küçük partikül boyutlarına düştükten sonra nanoemülsiyonlar içerisinde enkapsüle edildikten sonra tüketilmelerinin önemli avantajları vardır.

Nanoemülsiyonların en yaygın olarak yararlanıldığı fonksiyonel özellikleri vitaminler, aromalar, antioksidanlar ve koruyucular gibi birçok lipofilik bileşiğin enkapsülasyonuna olanak vermeleridir. Enkapsülasyonla bu bileşiklerin elde edilmeleri kolaylaşır, biyoyararlanılabilirlikleri artar ve kimyasal parçalanmaya karşı korunmuş olurlar. Küçük boyutlu lipid taşıyıcılarla enkapsüle edildikleri zaman lipofilik bileşiklerin biyogeçişliliğinin arttığını gösteren birçok çalışma mevcuttur.

Teze konu olan çalışmada kayısı nektarının biyoaktif bir antioksidan olan  $\alpha$ - tokoferol ile zenginleştirilmesi esas alınmış ve bu zenginleştirmenin hem gıda hem de insan üzerinde nasıl bir etki bırakacağının ölçülmesi amaçlanmıştır. Dolayısıyla bu çalışma bilimsel bir özgünlük içermekte ve Ar-Ge düzeyinde uygulanabilecek bir proses konusunda yapılacak bir ön çalışma olduğu için uygulamaya aktarılabilme potansiyeli taşımaktadır.

## 6. KAYNAKLAR

- Ağgöl, A. G. (2017). *Zeytin yaprağı etil alkol ekstresi ve bundan izole edilen oleuropeinin emülsiyon formülasyonlarının diyabetik ratlar üzerine etkisinin incelenmesi*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Alpaslan, M. and Hayta, M. (2006). Apricot kernel: Physical and chemical properties. *J American Oil Chem Soc.* **83**, 469-471.
- Akalın, E. B. (2016). *Berrak kayısı suyu eldesinde beta-karoten kazanımının artırılması*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Alan, Y., Atalan E., Erbil N., Zorver F., Kiyçak G., Çiçek A. İ. (2013). Malatya kayısı (Prunus armeniaca L.) ve kayısı çekirdeklerinin antimikrobiyal aktivitesi *Anadolu Doğa Bilimleri Dergisi.* **4**, 60-69.
- Al-Yafeai, A., and Böhm, V. (2018). *In vitro* bioaccessibility of carotenoids and vitamin e in rosehip products and tomato paste as affected by pectin contents and food processing. *J Agric Food Chem.* **66**, 3801-3809.
- Anonymous. (2018). <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/> (Son erişim tarihi: 26 Mart, 2018).
- Anonymous. (2019). <http://www.gidabilimi.com/tr/makaleler-1/2756-meyve-suyu-uretimi> (Son erişim tarihi: 21 Şubat, 2019).
- Anton, N., Pierre-Benoit J., Saulnier, P. (2008). Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates-A review. *J Control Release.* **128**, 185-199.
- Artiga-Artigas M., Pérez Y.L., Martín-Belloso O. (2018). Curcumin-loaded nanoemulsions stability as affected by the nature and concentration of surfactant. *Food Chem.* **266**, 466-474.
- Atalan, S. (2018). *Mısırözü Yağı Deodorizasyon Distilatından Tokoferol Vitamerlerinin İzolasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Burton, G. W. and Traber, M.G. (1990). Vitamin E: Antioxidant activity, biokinetics, and bioavailability. *Annu Rev Nutr.* **10**, 357-382.

- Calva-Estrada, S.J., García O., Mendoza M.R. and Jiménez, M. (2017). Characterization of O/W emulsions of carotenes in blackberry juice performed by ultrasound and high-pressure homogenization. *J Disper Sci Technol.* **39**, 181-189.
- Can, A. S. (2018). *Farklı düzeylerde kükürtlünen kuru kayısıların organik asit ve karotenoid miktarlarında depolama boyunca meydana gelen değişimin, kayısının rengi ve duyuşal özellikleri üzerine etkisi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Cassiday, L. (2014). Emulsions: making oil and water mix. *AOCS.* **2**, 1-6.
- Cemeroğlu, B. (1990). *Meyve Suyu ve İçecek Üretiminde Aseptik Ambalajlama Tekniğı*. Gıda Teknolojisi Derneğı Yayınları, Ankara, Türkiye.
- Cemeroğlu, B., Yemenicioğlu, A., Özkan, M. (2001). Meyve ve sebzelerin bileşimi, soğukta depolanmaları (pp:189-202). In: *Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi* Gıda Teknolojisi Derneğı Yayınları, Ankara.
- Cemeroğlu, B. (2013). *Meyve Suyu Üretim Teknolojisi: Cilt 2*. Bizim Grup Basımevi, Ankara, Türkiye, 636 p.
- Cengiz, E. (2011). *Kayısı (Prunus armeniaca L.) ve kayısı çekirdeğinde kuersetinin HPLC-MS ile Tayini*. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- Chen, L.J., Lin, S.Y., Chern, C.S., Wu, S.C. (1997). Critical micelle concentration of mixed surfactant SDS/NP(EO)40 and its role in emulsion polymerization. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **122**, 161-168.
- Chiu, Y.C., Yang, W. (1992). Preparation of Vitamin E microemulsions possessing high resistance to oxidation in air. *Colloids Surf. A.* **63**, 311-322.
- Demirtaş, M.N., Bolat İ., Ercişli S., İkinci A., Ölmez H.A., Şahin M., Altındağ M., Çelik B. (2010). The effects of different pruning treatments on the growth, fruit quality and yield of 'Hacıhaliloglu' apricot. *Acta Sci. Pol.* **4**, 183-192.
- Dinarvand, R., Moghadam S. H., Atyabi, S. F. (2005). Effect of surfactant HLB and different formulation variables on the properties of poly-D,L-lactide microspheres of naltrexone prepared by double emulsion technique. *J Microencapsul.* **22**, 139-151.
- Ercişli, S. (2009). Apricot culture in Turkey. *Sci. Res. Essays.* **4**, 715-719.

- FAOSTAT. (2017). <http://www.fao.org/faostat/en/#search/apricot> (Son Erişim Tarihi: Mart, 2018).
- Filiz, F. (2011). *Retinol (A vitamini) ve alfa tokoferol(E vitamini)'ün genotoksik ve antigenotoksik etkileri*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Flanagan, J., and Singh H. (2006). Microemulsions: A potential delivery system for bioactivities in food. *Crit Rev Food Sci Nutr*. **46**, 221-237.
- Fu, J., Che, H., Tan, D. M., and Teng., K. (2014). Bioavailability of tocotrienols: evidence in human studies. *Nutr Metab*. **5**, 1-10.
- Fuller, G.T., Considine, T., MacGibbon, A., Golding, M., Matia-Merino, L. (2018). Effect of tween emulsifiers on the shear stability of partially crystalline oil-in-water emulsions stabilized by sodium caseinate. *Food Biophys*. **1**, 80-90.
- Gimeno, E., Castellote, A. I., Lamuela-Raventos R. M., De La Torre M. C., Lopez-Sabater, M.C. (2000). Rapid determination of vitamin E in vegetable oils by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A*. **81**, 251-254.
- Gönenç, T.M., Kayalar H., Erdoğan T., Kırçak B. (2014). Taze ve hazır meyve sularında karşılaştırmalı  $\alpha$ -tokoferol miktar tayini ve antioksidan aktivite araştırması. *Türk Biyokimya Dergisi*. **39**, 215-220.
- Grilo, E.C., Costa, P.N., Gurgel C.S.S., Beserra, A.F.L., Almeida F.N.S., Dimenstein R. (2014). Alpha-tocopherol and gamma-tocopherol concentration in vegetable oils. *Food Sci and Tech*. **34**, 379-385.
- Güngör, Ö., Zungur, A., Koç M., Ertekin F.K. (2013). Emülsiyonların özellikleri ve emülsifikasyon koşullarının aroma ve yağların mikroenkapsülasyonu üzerine etkisi. *Akademik Gıda*. **11**, 116-123.
- Hacıseferoğulları, H., Gezer, İ., Özcan M.M., Asma, B.M. (2007). Post harvest chemical and physical – mechanical properties of some apricot varieties cultivated in Turkey. *J Food Eng*. **79**, 364-373.
- Hejri, A., Khosravi, A., Gharanjig, K., Hejazi, M. (2013). Optimisation of the formulation of  $\beta$ -carotene loaded nanostructured lipid carriers prepared by solvent. *Food Chem*. **141**, 117-123.

- Herrero-Barbudo, M. C., Granado-Lorencio, F., Blanco-Navarro, I., Perez-Sacristan, B. And Olmedilla-Alonso, B. (2009). Applicability of an in vitro model to assess the bioaccessibility of vitamins A and E from fortified commercial milk. *Int J Pharm.* **19**, 18-24.
- Horvath-Kerkai, E. (2006). Manufacturing Fruit Beverages (pp:205-215). In: Hui, Y.H. (Ed.), *Handbook of Fruits and Fruit Processing*. Blackwell Publishing, New Jersey.
- Jaiswal, M., Dudhe R., Sharma P.K. (2015). Nanoemulsion: an advanced mode of drug delivery system. *Biotech.* **5**, 123-127.
- Ji Jo, Y. And Kwon, Y.Y. (2014). Characterization of  $\beta$ -carotene nanoemulsions prepared by microfluidization technique. *Food Sci and Biotechnol.* **23**, 107-113.
- Joshi, S., Srivastava, R.K., Dhar, D.N. (1986). The chemistry of prunus armeniaca. *Food Journal.* **88**, 74-78.
- Kara, Y. (2018). *Erkek sıçanlarda sigara dumanı maruziyeti ile oluşan testikular oksidatif strese L-NAME'nin (N-Nitro L-Ariginin Metil Ester) ve Vitamin E'nin(alfa-tokoferol) etkisinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Kargar, M. (2014). *Emulsion Design for Protection of Chemically Sensitive Bioactive Ingredients*. Doktora Tezi, The University of Birmingham, Birleşik Krallık.
- Lesmes, U. and McClements, D.J. (2009). Structure-function relationships to guide rational design and fabrication of particulate food delivery systems. *Trends Food Sci. Technol.* **20**, 448-457.
- Lorencio, F.G., Olmedilla A.B., Herrero-Barbudo, C., Inmaculada B.N., Sacrista'n B.P., Bla'zquez-Garcı'a, S. (2007). *In vitro* bioaccessibility of carotenoids and tocopherols from fruits and vegetables. *Food Chem.* **102**, 641-648.
- Lv, S., Zhang Y., Tan, H., Zhang, R., McClements, D.J. (2019). Vitamin E encapsulation within oil-in-water emulsions: Impact of emulsifier type on physicochemical stability and bioaccessibility. *J Agric Food Chem.* **67**, 1521-1529.

- Mahmood, M.E., Al-Koofee, D.A.F. (2013). Effect of temperature changes on critical micelle concentration for tween series surfactant. *Global Journal of Science Frontier Research Chemistry*. **13**, 1-7.
- Manolescu, B., Atanasiu V., Cercasov C., Stoian I., Oprea E., Buşu C. (2008). So many options but one choice: the human body prefers  $\alpha$ -tocopherol: A matter of stereochemistry. *J Med Life*. **1**, 376-382.
- Matalanis, A., Jones, O.G. and McClements, D.J. (2011). Structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds. *Food Hydrocolloid*. **25**, 1865-1880.
- Mauludin, R., Muller, R.H., Keck, C.M. (2009). Kinetic solubility and dissolution velocity of rutin nanocrystals. *Eur J Pharm Sci*. **36**, 502-510.
- McClements, D.J. and Rao J. (2011). Food-grade Nanoemulsions: formulation, fabrication, properties, performance, biological fate, and potential toxicity. *Crit Rev Food Sci Nutr*. **51**, 285-330.
- McClements, D.J., Decker, E.A., Park, Y. and Weiss, J. (2009). Structural design principles for delivery of bioactive components in nutraceuticals and functional foods.» *Crit Rev Food Sci Nutr*. **49**, 577-606.
- McClements, D.J. (2011). Edible nanoemulsions: fabrication, properties, and functional performance. *Soft Matter*. **6**, 2297-2316.
- Meaning of HLB Advantages and Limitations, (1984) (pp: 1-19). In: *The HLB system-a time-saving guide to emulsifier selection*. ICI Americas Inc, ABD.
- Mehnert, W., Mäder K. (2001). Solid lipid nanoparticles: Production, characterization and applications. *Adv Drug Del Rev*. **47**, 165-196.
- Mehta, S.K., Kaur, G. (2011). Microemulsions: Thermodynamic and Dynamic Properties (pp:381-406). In: Tadashi, M. (Ed.), *Thermodynamics*. InTech Publishing, London.
- Min, D.B. and Boff J.M. (2002). Lipid oxidation of edible oil. *Food Sci and Tech*. **6**, 335-364.
- Munzuroğlu, Ö., Karataş, F., Geçkil, H. (2003). The vitamin and selenium contents of apricot fruit of different varieties cultivated in different geographical regions. *Food Chem*. **83**, 205-212.

- Nesmerak, K. and Nemcova I. (2006). Determination of critical micelle concentration by electrochemical means. *Anal Lett.* **39**, 1023-1040.
- Önal, B. (2002). *Kanola yağında derin kızartma sırasında meydana gelen değişimler ile eklenen alfa-tokoferol ve askorbil palmitatın kanola yağının termik oksidasyonuna antioksidatif etkileri*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Ponginebbi, L., Nawar, W.W., Chinachoti, P. (1999). Oxidation of linoleic acid in emulsions: Effect of substrate, emulsifier, and sugar concentration. *J American Oil Chem Soc.* **76**, 131-138.
- Porter, C.J.H., Trevaskis, N.L. and Charman, W.N. (2007). Lipids and lipid-based formulations: Optimizing the oral delivery of lipophilic drugs. *Nat Rev Drug Discov.* **6**, 231-248.
- Qian, C. and McClements D.J. (2011). Formation of nanoemulsions stabilized by model food-grade emulsifiers using high-pressure homogenization: Factors affecting particle size. *Food Hydrocolloid.* **25**, 1000-1008.
- Radhakrishnan, A.K., Mahalingam D., Selvaduray, K.R., Nesaretnam, K. (2013). Supplementation with natural forms of vitamin E augments antigen-specific TH1-type immune response to tetanus toxoid. *BioMed Res Int.* **1**, 1-8.
- Rai, V.K., Mishra, N., Yadav, K.S. and Yadav, N.P. (2018). Nanoemulsion as pharmaceutical carrier for dermal and transdermal drug delivery: Formulation development, stability issues, basic considerations and applications. *J Control Release.* **270**, 203-225.
- Raj, V., Jain, A., Chaudhary, J. (2012). *Prunus Armeniaca* (Apricot): Overview. *J Pharm Res.* **5**, 3964-3966.
- Reboul, E., Richelle E., Se-Perrot E., Desmoulins-Malazet, C., Pırsı, V., Borel, P. (2006). Bioaccessibility of carotenoids and vitamin E from their main dietary sources. *J Agric Food Chem.* **54**, 8749-8755.
- Rigotti, A. (2007). Absorption, transport, and tissue delivery of vitamin E. *Mol Aspects Med.* **28**, 423-436.
- Rizvi, S., Raza S.T., Mahdi F. (2014). The role of vitamin E in human health and some diseases. *Sultan Qaboos Univ Med J.* **14**, 157-165.

- Rogac, M.B. (2007). Micellar properties of nonionic surfactant Tween 40® in water: Small-angle X-Ray scattering study. *Acta Chim Slov.* **54**, 452-459.
- Salvia-Trujillo, L. and McClements, D.J. (2016). Enhancement of lycopene bioaccessibility from tomato juice using excipient emulsions: Influence of lipid droplet size. *Food Chem.* **210**, 295-304.
- Schramm, L.L., Stasiuk, E.N. and Marangoni G.D. (2003). Surfactants and their applications. *Annu. Rep. Prog. Chem.* **99**, 3-48.
- Sinha, N. K., Sidhu J. S., James J. B., Wu S. B. ,Cano M. P. *Handbook of Fruits and Fruit Processing*. United Kingdom: Wiley&Blackwell Publishing, 2012.
- Sochor, J., Skutkova, H., Babula, P., Zitka, O., Cernei, N., Rop, O. (2011). Mathematical evaluation of the amino acid and polyphenol content and antioxidant activities of fruits from different apricot cultivars. *Molecules.* **16**, 7428-7457.
- Şişlioğlu, K. (2019). *Organojel yapısında lipit taşıyıcı partikül sistemlerin üretimi ve fonksiyonel özelliklerinin araştırılması*. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Türkiye.
- Ullrey, D. (1972). Biological availability of fat-soluble vitamins: Vitamin A and carotene. *J. Animal Sci.* **35**, 648-657.
- Uluata, S., McClements, D.J., Decker, E.A. (2015). How the multiple antioxidant properties of ascorbic acid affect lipid oxidation in oil-in-water emulsions. *J Agric Food Chem.* **63**, 1819-1824.
- Uluata, S. (2010). *Bazı Bitkisel Yağların Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Velikov, K.P. and Pelan, E. (2008). Colloidal delivery systems for micronutrients and nuraceuticals. *Soft Matter.* **4**, 1964-1980.
- Vincent, B. (2014). McBain and the centenary of the micelle. *Adv Colloid Interfac.* **203**, 51-54.
- Yang, Y. and McClements D.J. (2013). Vitamin E bioaccessibility: Influence of carrier oil type on digestion and release of emulsified a-tocopherol acetate. *Food Chem.* **141**, 473-481.

- Young, S., Basiana, E. and Nitin, N. (2018). Effects of interfacial composition on the stability of emulsion and encapsulated bioactives after thermal and high pressure processing.» *J Food Eng.* 231, 22-29.
- Yuan Y., Gao Y., Zhao J. and Mao, L. (2008). Characterization and stability evaluation of  $\beta$ -carotene nanoemulsions prepared by high pressure homogenization under various emulsifying conditions. *Food Res Int.* **41**, 61-68.
- Zhang, J. and Chen, Z. (2018). Formation Damage by Thermal Methods Applied to Heavy Oil Reservoirs (pp: 361-384). In: *Formation Damage During Improved Oil Recovery*, Science Direct, USA.
- Ziania, K., Fang, Y. and McClements, D.J. (2012). Encapsulation of functional lipophilic components in surfactant-based colloidal delivery systems: Vitamin E, vitamin D, and lemon oil. *Food Chem.* **134**, 106-112.

## 7. EKLER

### Simültane İn Vitro Sindirim Analizi İstatistik Sonuçları

**EK.1.**  $\beta$ -karoten biyogeçişliliğinin Tween tiplerine göre belirlenmesine ait istatistiksel sonuçlar

**ANOVA**

|         |                | Sum of Squares | df | Mean Square | F       | Sig. |
|---------|----------------|----------------|----|-------------|---------|------|
| Kontrol | Between Groups | ,558           | 3  | ,186        | 35,033  | ,000 |
|         | Within Groups  | ,042           | 8  | ,005        |         |      |
|         | Total          | ,601           | 11 |             |         |      |
| Tween20 | Between Groups | 5,901          | 3  | 1,967       | 87,380  | ,000 |
|         | Within Groups  | ,180           | 8  | ,023        |         |      |
|         | Total          | 6,081          | 11 |             |         |      |
| Tween40 | Between Groups | 4,442          | 3  | 1,481       | 203,215 | ,000 |
|         | Within Groups  | ,058           | 8  | ,007        |         |      |
|         | Total          | 4,500          | 11 |             |         |      |
| Tween60 | Between Groups | 4,011          | 3  | 1,337       | 167,084 | ,000 |
|         | Within Groups  | ,064           | 8  | ,008        |         |      |
|         | Total          | 4,076          | 11 |             |         |      |
| Tween80 | Between Groups | 4,159          | 3  | 1,386       | 116,247 | ,000 |
|         | Within Groups  | ,095           | 8  | ,012        |         |      |
|         | Total          | 4,254          | 11 |             |         |      |

**Kontrol**

Duncan<sup>a</sup>

| faz       | N | Subset for alpha = 0.05 |        |        |        |
|-----------|---|-------------------------|--------|--------|--------|
|           |   | 1                       | 2      | 3      | 4      |
| Bağırsak  | 3 | ,10600                  |        |        |        |
| Mide      | 3 |                         | ,36333 |        |        |
| Agiz      | 3 |                         |        | ,52333 |        |
| Baslangic | 3 |                         |        |        | ,69133 |
| Sig.      |   | 1,000                   | 1,000  | 1,000  | 1,000  |

**Tween20**

Duncan<sup>a</sup>

| faz       | N | Subset for alpha = 0.05 |        |         |         |
|-----------|---|-------------------------|--------|---------|---------|
|           |   | 1                       | 2      | 3       | 4       |
| Bağırsak  | 3 | ,67500                  |        |         |         |
| Mide      | 3 |                         | ,97933 |         |         |
| Agiz      | 3 |                         |        | 2,00400 |         |
| Baslangic | 3 |                         |        |         | 2,37267 |
| Sig.      |   | 1,000                   | 1,000  | 1,000   | 1,000   |

### Tween40

Duncan<sup>a</sup>

| faz       | N | Subset for alpha = 0.05 |        |         |
|-----------|---|-------------------------|--------|---------|
|           |   | 1                       | 2      | 3       |
| Bağırsak  | 3 | ,48800                  |        |         |
| Mide      | 3 |                         | ,86533 |         |
| Agiz      | 3 |                         |        | 1,80833 |
| Baslangic | 3 |                         |        | 1,91467 |
| Sig.      |   | 1,000                   | 1,000  | ,166    |

### Tween60

Duncan<sup>a</sup>

| faz       | N | Subset for alpha = 0.05 |        |         |
|-----------|---|-------------------------|--------|---------|
|           |   | 1                       | 2      | 3       |
| Bağırsak  | 3 | ,37067                  |        |         |
| Mide      | 3 |                         | ,78700 |         |
| Agiz      | 3 |                         |        | 1,62700 |
| Baslangic | 3 |                         |        | 1,75933 |
| Sig.      |   | 1,000                   | 1,000  | ,108    |

### Tween80

Duncan<sup>a</sup>

| faz       | N | Subset for alpha = 0.05 |        |         |         |
|-----------|---|-------------------------|--------|---------|---------|
|           |   | 1                       | 2      | 3       | 4       |
| Bağırsak  | 3 | ,50367                  |        |         |         |
| Mide      | 3 |                         | ,89767 |         |         |
| Agiz      | 3 |                         |        | 1,70267 |         |
| Baslangic | 3 |                         |        |         | 1,95800 |
| Sig.      |   | 1,000                   | 1,000  | 1,000   | 1,000   |

**EK.2.  $\alpha$ -tokoferol biyogeçişliliğinin sindirim fazlarına göre değişimine ait istatistiksel sonuçlar**

**ANOVA**

|           |                | Sum of Squares | df | Mean Square | F       | Sig. |
|-----------|----------------|----------------|----|-------------|---------|------|
| Başlangıç | Between Groups | 65678,269      | 4  | 16419,567   | 745,354 | ,000 |
|           | Within Groups  | 220,292        | 10 | 22,029      |         |      |
|           | Total          | 65898,561      | 14 |             |         |      |
| Ağız      | Between Groups | 55694,467      | 4  | 13923,617   | 98,386  | ,000 |
|           | Within Groups  | 1415,199       | 10 | 141,520     |         |      |
|           | Total          | 57109,665      | 14 |             |         |      |
| Mide      | Between Groups | 14047,463      | 4  | 3511,866    | 36,800  | ,000 |
|           | Within Groups  | 954,304        | 10 | 95,430      |         |      |
|           | Total          | 15001,767      | 14 |             |         |      |
| Bağırsak  | Between Groups | 2955,078       | 4  | 738,770     | 76,516  | ,000 |
|           | Within Groups  | 96,551         | 10 | 9,655       |         |      |
|           | Total          | 3051,629       | 14 |             |         |      |

**Başlangıç**

Duncan<sup>a</sup>

| Tweenler | N | Subset for alpha = 0.05 |           |           |           |
|----------|---|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
|          |   | 1                       | 2         | 3         | 4         |
| Kontrol  | 3 | ,82233                  |           |           |           |
| Tween60  | 3 |                         | 152,41867 |           |           |
| Tween40  | 3 |                         |           | 161,35800 |           |
| Tween80  | 3 |                         |           |           | 170,25867 |
| Tween20  | 3 |                         |           |           | 176,07733 |
| Sig.     |   | 1,000                   | 1,000     | 1,000     | ,160      |

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

**Ağız**

Duncan<sup>a</sup>

| Tweenler | N | Subset for alpha = 0.05 |           |
|----------|---|-------------------------|-----------|
|          |   | 1                       | 2         |
| Kontrol  | 3 | ,83167                  |           |
| Tween40  | 3 |                         | 144,86933 |
| Tween60  | 3 |                         | 148,37600 |
| Tween80  | 3 |                         | 158,03500 |
| Tween20  | 3 |                         | 158,96033 |
| Sig.     |   | 1,000                   | ,206      |

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

**Mide**

Duncan<sup>a</sup>

| Tweenler | N | Subset for alpha = 0.05 |          |
|----------|---|-------------------------|----------|
|          |   | 1                       | 2        |
| Kontrol  | 3 | ,61567                  |          |
| Tween60  | 3 |                         | 70,79400 |
| Tween40  | 3 |                         | 72,41433 |
| Tween20  | 3 |                         | 79,80700 |
| Tween80  | 3 |                         | 82,36600 |
| Sig.     |   | 1,000                   | ,206     |

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

**Bağırsak**

Duncan<sup>a</sup>

| Tweenler | N | Subset for alpha = 0.05 |          |          |
|----------|---|-------------------------|----------|----------|
|          |   | 1                       | 2        | 3        |
| Kontrol  | 3 | ,13533                  |          |          |
| Tween60  | 3 |                         | 29,73467 |          |
| Tween80  | 3 |                         | 33,70800 | 33,70800 |
| Tween40  | 3 |                         | 34,67067 | 34,67067 |
| Tween20  | 3 |                         |          | 39,38500 |
| Sig.     |   | 1,000                   | ,093     | ,058     |

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Yunus İZCİ

**Doğum Yeri ve Tarihi:** MALATYA - 1992

**E-posta:** yizci44@hotmail.com

### **Lisans:**

İnönü Üniversitesi

Yabancı Diller Yüksekokulu, Hazırlık Eğitimi 2010-2011

Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği 2011-2015

Eğitim Fakültesi, Pedagojik Formasyon Eğitimi 2016-2017

### **Mesleki Deneyim ve Ödüller:**

### **Yayın Listesi:**

### **TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR**

- Durmaz G., Karabulut İ., **İzci Y.**, 2018: Micro-emulsification of  $\alpha$ -tocopherol. *International Conference on Raw Materials to Processed Foods*. April 11-13, 2018 Antalya, Turkey.