

II. SÜT YAĞININ EMÜLSİYON STABİLİTESİ



- **Moleküller arasındaki kuvvetler;** gaz, katı ve sıvılarda, gaz, katı ve sıvı moleküllerini bir arada tutan moleküller arasındaki kuvvetlerdir.
- **Kohezyon;** aynı cins moleküller arasında oluşan moleküller arası çekim kuvvetleridir.
- **Adhezyon;** farklı cins moleküller arasında oluşan moleküller arası çekim kuvvetleridir.
- **İtme ve çekme kuvvetleri;** moleküllerin birbirleriyle etkileşmelerinde hem itme hem çekme kuvvetleri rol oynar.

İki molekül yakın olacak şekilde bir araya getirilirse, her iki moleküldeki zıt yüklerin aynı cins yüklerden fazla olarak moleküllerin birbirine yaklaştırması, bir molekülün diğerine çekilmesine neden olur.

Eğer moleküller birbirine çok yaklaşırsa dış yük bulutları birbiriyle temas eder ve moleküller birbirini iter.

Çekme kuvvetleri, molekülleri birarada tutabilmek için

İtme kuvvetleri, moleküllerin birbiri içerisine girmemesi için gereklidir.

İtme ve çekme kuvvetleri, belirli bir denge mesafesinde yani yaklaşık $3-4 \text{ \AA}$ arasında eşittir. Bu pozisyonda iki molekülün potansiyel enerjisi minimumdur ve sistem en stabil durumdadır.

Hidrojen Bağları; bu bağ hidrojen atomu ile kuvvetli elektro negatif atom ya da elektro negatif atomu içeren molekül arasında görülür.

Van der Waals Kuvvetleri; nötral ve kimyasal yönden doymuş moleküller arasında zayıf elektriksel etkileşimlerden doğan kısa mesafeli çekim kuvvetleridir.

Yüzey ve yüzeylerarası olaylarda etkilidir.

İki faz arasındaki sınırın tanımlanmasında;

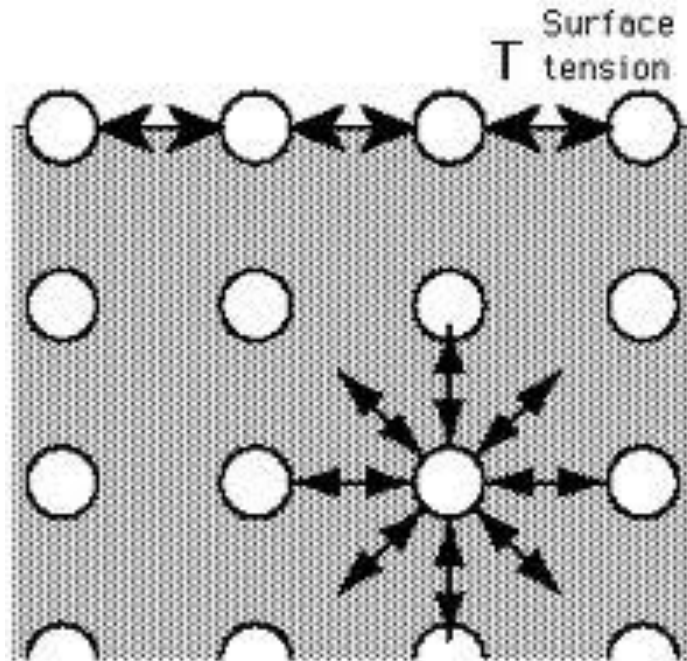
- yüzeylerarası
- arafaz
- arayüzey

gibi terimler kullanılır.

Yüzey Gerilimi

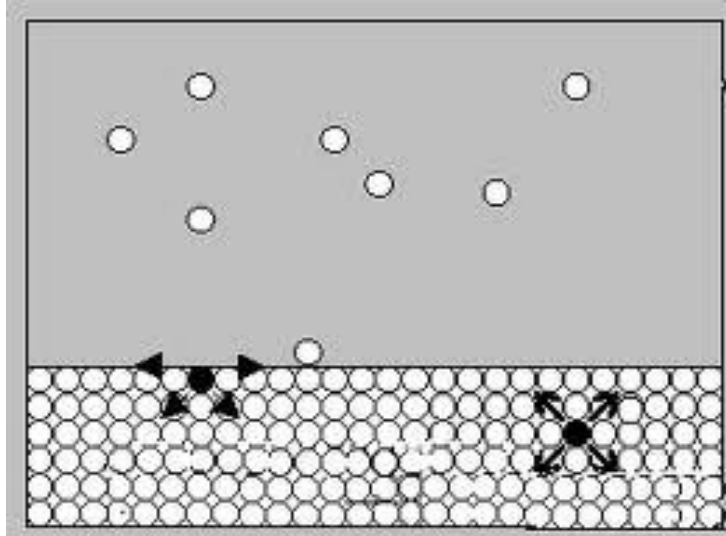
Moleküller arası çekim kuvvetleri nedeniyle ortaya çıkar. Sıvıların başlıca özelliklerinden biridir.

Bir sıvı damlasında **sıvı kitlesi içindeki** herhangi bir molekül, kendini çevreleyen moleküllerce bütün yönlerde eşit çekim kuvvetlerinin etkisi altındadır. Bu, kohezyon çekim kuvvetleridir.



Bir **sıvı damlasının yüzeyinde** yani gaz/sıvı arafazında bulunan moleküller, iki farklı çekim kuvvetinin etkisindedir.

- I. Yüzeydeki moleküller, alttaki ve yanlarındaki diğer sıvı molekülleri arasındaki kohezyon çekim kuvvetleri nedeniyle iç tarafa çekilmektedir.
- II. Yüzeydeki moleküller diğer fazı (gaz) oluşturan moleküller arasındaki adhezyon çekim kuvvetleri nedeniyle dışa doğru çekilirler.



Arafaz gaz/sıvı arafazı olduğunda;

Adhezyon kuvvetleri < kohezyon kuvvetleri' dir.

Dolayısıyla, sıvı yüzeyindeki moleküller dengesiz çekim kuvvetleri etkisi altındadır.

Sonuçta; yüzeydeki molekülleri sıvının içine doğru çeken bir kuvvet meydana gelir. Sıvı birim hacimde en küçük yüzey alanına sahip küresel bir şekil alır.

Yüzeyin içeri doğru çekilmesine ve sıvının damla/küre şeklini almasına neden olan kuvvete **“yüzey gerilimi”** denir.



Yüzeyler arası gerilim

İki sıvı fazın biraraya geldiği sistemde, yüzeylerarası bir bölge oluşur.

Bağımsız olarak her bir sıvının molekülleri kendi içinde **kohezyon çekim kuvvetleri**,

Arayüzeydeki moleküller ise **adhezyon çekim kuvvetlerinin** etkisi altındadır.

Adhezyon ve kohezyon çekim kuvvetleri farklı değerlerde olduğu için arayüzeydeki değerler dengesiz çekim kuvvetlerinin etkisi altındadır bu da arayüzeyin gerilmesine neden olur.

İki sıvı tamamen karışabiliyorsa aralarında yüzeylerarası gerilim yoktur.

Yüzeylerarasının elektriksel özellikleri

Bir sıvı ortamda disperse partiküller elektrik yükü taşır. Bu yük çeşitli nedenlerle kazanılmış olabilir.

✚ Partikülün yüzeyindeki kimyasal grupların iyonizasyonu (-NH₂ veya -COOH grupları)

iyonizasyon derecesi pH' nın fonksiyonudur.

✚ Çözeltideki iyonların seçici adsorpsiyonu sonucu kazanılmış olabilir. Suda dağılmış partiküler hidroksil iyonlarını adsorbe ederek negatif elektrik yükü ile yüklenmiş olur.

✚ Partikül yüzeyine yüzey aktif madde molekülleri de adsorplanabilir.

✚ Partikül ile dispersiyon ortamı arasındaki dielektrik sabiti farkı sonucu kazanılmış olabilir.

Emülsiyon;

birbiri içerisinde karışmayan en az iki sıvıdan birinin diğeri içerisinde bir emülgatör/emülsifiyer yardımıyla damlacıklar halinde dağılmasıyla oluşan homojen görünümlü heterojen sistemlerdir.

Damlacık halinde dağılan faza “dispers faz” veya “iç faz” içinde dağıldığı ortama “dispersiyon ortamı” veya “dış faz” denir.

İki tiptir.

- Yağ/ su emülsiyonu; yağ damlacıkları su içinde (süt)
- Su/ yağ emülsiyonu; su damlacıkları yağ içinde (tereyağı)

Emülsiyonlar mekanik olarak karıştırılırsa;

İki fazda da damlacıklar oluşur. Karıştırmanın durdurulması ile damlacıklar bir araya gelerek iki sıvı birbirinden ayrılır yani faz ayrılması olur.

Emülsiyonlarda iki sıvının birbiri içerisinde homojen karışmasını/dağılmasını sağlamak üzere emülgatör (sürfaktanlar) kullanılır.

Emülgatörler; moleküler yapılarında hidrofilik ve hidrofobik gruplarını içeren yüzey aktif madde özelliğine sahip maddelerdir. Ara yüzey gerilimini azaltarak damlacıkların dış fazda kalış süresini artırırlar.

Emülsiyon stabilitesi

Emülsiyonun kararlılığı ve dayanıklılığının bir göstergesi olup, faz ayrılması meydana gelmeksizin geçen süre olarak da ifade edilir.

Emülsiyon stabilitesi üzerine etkili faktörler;

- iç ve dış faz arasındaki yoğunluk farkı
- fazlar arasındaki ara yüzey gerilimi dominant özelliklerdir.

Dolayısıyla emülsiyonlar termodinamik açıdan kararsızdır.

Süt ve kremada emülsiyon stabilitesi üzerine,
yağ ve serum fazı arasındaki yoğunluk farkına ilaveten
yağ globül membranının emülsifier özelliğe sahip olması
etkilidir.

1 mL sütte 15×10^9 adet yağ globülü içerir.

1 mL de yağ globülü ve serum fazı arasındaki ara yüzey alanı
 $1.2 - 2.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dir.

1 mL sütteki yağın yüzey alanı 800 cm^2 ,

ara yüzey enerjisi 5 erg/cm^2 ise, toplam yüzeyde depolanan
enerji 400 erg/mL dir.

*Serbest ara yüzey enerjisi yağ globüllerinin bir araya
gelmesini önleyecek düzeyde değil, geciktirecek düzeydedir.

Ara yüzey gerilimi sıvı fazların bir araya gelmesini engelleyen bir kuvvettir.

İki sıvı faz arasındaki ara yüzey geriliminin artışına paralel, bu fazlardan birinin diğeri içinde dağılması için gerekli enerji düzeyi de artar.

Süt ve krema emülsiyonlarında, yağ globullerinin yapısal organizasyonundaki veya üç boyutlu dağılımlarındaki değişimler fiziksel kararsızlık olarak tanımlanır.

Süt/krema emülsiyonlarında sıcaklık ve zamana bağımlı, faz ayrışmasına kadar ilerleyebilen kararsızlık sorunları ortaya çıkabilir.

Kararsızlık tipleri;

- a. Yağın ayrılması (kremalaşma, creaming)
- b. Flokulasyon (flocculation)
- c. Koalesens (coalescens)
- d. Faz ayrılması (breaking)
- e. Yağ globullerinin parçalanması/bölünmesi (distruption)

a. Kremalaşma

Bir emülsiyonda suspanse partiküller, yerçekimin etkisi altında iç ve dış faz arasındaki yoğunluk farkına bağlı olarak dibe çökme veya üstte toplanma eğilimi sergiler.

Yağın yoğunluğu 0.93 g/cm^3

Süt serumunun (plazma) yoğunluğu 1.036 g/cm^3 olması, yağın yüzeyde toplanmasına yani kremalaşmaya neden olur. Ayrıca,

Kremalaşma hızına etki eden faktörler;

- Yağ içerięi
- Kesme kuvveti,
- Likit/ kristal yağ oranı
- Globul boyutları
- Sürekli fazın viskozitesi vb.

Emülsiyonlarda kremalaşma hızı **Stokes Yasası** ile açıklanır.

$$V = \frac{(P_1 - P_2) \Gamma^2}{18 \eta} \times g$$

V= kremalaşma hızı

Γ = globul çapı

P1= dispers fazın yoğunluğu (kg/ m³)

P2 = dispersiyon ortamının yoğunluğu (kg/ m³)

η = dış fazın viskozitesi (kg/ m,s)

g= yer çekimi ivmesi (m²/s)

Sütte yağ globullerinin yüzeye yükselme hızı, bağımsız bir globülün stokes yasasına göre hesaplanan hızından fazladır.
Bunun nedeni;

Yağ globulleri biraraya gelerek büyük kümeler oluşturur. Oluşan kümelerin yüzeye doğru yükselmeleri bağımsız globullerden daha hızlıdır.

Kremalaşmada oluşan floküller mekanik etkiyle yeniden dispers duruma gelebilirler. Çünkü **yağ globul membranı tahrip olmamıştır.**

b. Flokulasyon

Agregasyon; kolloidal intereksiyonlar

olmadığında (Brownian hareketi gibi) yağ globüllerinin birarada bulunmasıdır.

Flokulasyon; bir araya gelen yağ globüllerin üç boyutlu kümeler oluşturmasıdır.

Flokulasyonda kümeler zayıf/ gevşek yapıdadır. Karıştırma ile floklar dağılır yani geri dönüşümlüdür.

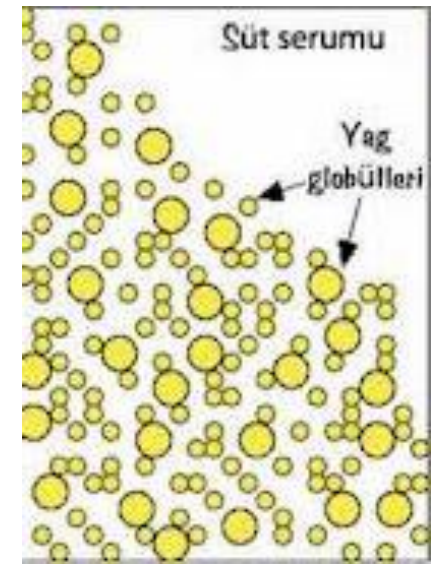
Globüllerin çarpışması sonucu meydana gelir.

Yağ globülleri birbiriyle temas halindedir. YGM

tahrip olmadığı için globuler özelliğini korur.

Sütte flokülasyon genelde aglütinasyonun

sonucudur.



c. Koalesans

Birbiri ile temas halindeki iki veya daha fazla lipit damlacığı arasındaki film süt/kremada olduğu gibi yağ globul membranının parçalanması sonucu damlacıkların birleşerek tek bir damla haline dönüşmesine koalesans olarak tanımlanır.

Emülsiyonlarda dispers faz ara yüzey gerilimini azaltma eğilimindedir. Ara yüzey geriliminin yani serbest enerjinin azaltılması damlacıkların bir araya gelmesi ile sağlanır.

- Bir yağ/su emülsiyonu olmasına karşın, süt/kremada koalesansın gelişimi klasik yağ/su (örn:zeytinyağı/su) emülsiyonlarından farklıdır.

Bunun başlıca nedeni;

Yağ globullerinin fosfolipit-protein niteliğindeki bir membranla kuşatılması ve bu membranın emülsifiyer özelliğe sahip olmasıdır.

Ayrıca, süt lipitlerinin büyük bir kısmını oluşturan trigliseridlerin kompozisyonundaki yağ asitlerinin donma sıcaklıklarının farklılığı da etkilidir.

Yağ asitleri geniş bir sıcaklık diliminde **-40 °C ile +40 °C** arasında kısmen likit kısmen kristal formdadır. Dolayısıyla, likit ve kristal fazları içeren yağ globullerinin bir araya gelmesi **kısmi koalesans** olarak tanımlanır.

Kısmi koalesans; kristal ağ içeren iki veya daha fazla yağ globülünün biraraya gelmesidir. Özellikle likit ve kristal fazların dengede olduğu sıcaklıklarda (örn: yayıklama sıcaklığı) belirgindir.

- Yağ globülünden dışarı çıkmış yağ kristali, birbirine yakın globüller arasındaki film tabakasına girmesi veya nüfus etmesi sonucu globüller bir araya gelerek düzenli şekli olmayan agregatlar oluşur.
- Agregatladaki globüller şekillerini kısmen koruyabilir. Çünkü kristaller içindeki kristal ağ globüllerin tam anlamıyla kaynaşmasını önler.

Kısmi koalesans da ön koşul; yağ globülünde bir kristal ağın bulunmasıdır.

Kısmi koalesans üzerine etkili faktörler

a. Yağ globullerine kuvvet uygulanması;

Uygulanan kuvvete (kesme kuvveti) bağımlı, yağ globullerinin birbirleriyle çarpışma oranı artmaktadır.

Ayrıca, uygulanan kuvvetle yağ globullerinden çıkan kristallerin globuller arasındaki film tabakasına nüfuz olasılığını artırarak kısmi koalesans hızını artırır.

Ancak, kesme kuvvetinin yüksek olması kısmi koalesansı azaltmaktadır.

b. Yağ oranında artış;

Yağ oranının artması globullerin kümeleşmesini artırmaktadır.

Yağ oranının artması globullerin arasındaki mesafe kısalmakta ve yağ globullerinin birbirleriyle çarpışma oranı artmaktadır.

c. Likit ve kristal yağ fazları arasındaki oran;

Kısmi koalesans oluşumunda en belirleyici faktördür. Kristal ve likit yağ fazları arasında uygun bir dengenin bulunması gerekir.

Eğer yağ globulleri kristal içermez ise, koalesans meydana gelmez. Kristal faz fazla olduğunda ise, likit fazın yetersizliği nedeniyle globullerin birarada tutunması mümkün değildir.

d. Yağ globullerinin boyutları;

Büyük globullerin büyük yağ kristalleri içermesi nedeniyle küçük globullere göre kısmi koalesans daha hızlı oluşur.

e. Yağ globul membran özellikleri;

Agregasyonun değişik tiplerine karşı yağ globullerinin sergilediği fiziksel stabilite büyük ölçüde yağ globul membranına bağlıdır.

YGM doğal yapısını koruması durumunda agregasyona karşı stabildir. YGM dan fosfolipidlerin polar uçlarının uzaklaştırılması ile yağ sızıntısı ortaya çıkar. Bu durum agregasyona karşı yağ globullerinin stabilitelerinin korunmasında membranın özgün yapısındaki değişimlerin önemini ortaya koymaktadır.

f. Yağ globullerinin bölünmesi /parçalanması;

Mekanik etkiler sonucu (homojenizasyon vb.) yağ globulleri daha küçük boyutlu globullere parçalanır. Oluşan yeni globullerin yüzey alanlarının fazla olması nedeniyle, orijinal membran materyali tüm globullerin etrafını kuşatmaz.

Agregasyona karşı yağ globullerinin stabilitesinin artma nedenleri;

- Yağ globul boyutlarının küçülmesi ve globul sayısının artması
- Ara yüzeylere adsorbe edilen yüzey aktif maddeler nedeniyle ara yüzey geriliminin azalması,
- Adsorbe edilen protein niteliğindeki unsurlara bağlı globuller arasındaki kolloidal itmelerin artması

g. Faz ayrışması;

İç ve dış fazın yani yağ ve serum fazının birbirinden geri dönüşümsüz olarak ayrılmasıdır.

Faz ayrılmasında, yağ globul membranının tahrip olması ve yağın sıvı fazda bulunması (kristal içermemesi) belirleyici faktördür.

Faz ayrılması gerçekleşmişse, yağ globulleri dispers duruma getirilemez.

Soğuk aglutinasyon

Düşük sıcaklıklarda, süt yağ globuleirnin bir araya gelme mekanizması diğer agregasyon tiplerinden farklıdır. Bu tip agregasyona “soğuk aglutinasyon” denir.

40 °C den düşük sıcaklıklarda meydana gelir. En belirgin ortaya çıktığı sıcaklık 5 °C dir.

Soğuk aglutinasyonda belirleyici etki kryoglogulinler (cryoglobulins) den kaynaklanır. Kryoglobulinler, başlıca IgM olmak üzere, immunoglobulinler ve lipoprotein karışımıdır.

IgM aglutinin fonksiyonuna sahiptir.Yani IgM antijenleri floküle ederek biraraya gelmesini sağlayan bir antikor olarak kabul edilir.

Kryoglobulinlerin çözünlükleri 37 °C nin altında oldukça düşüktür. Presipite (çökme) olma özelliği 37 °C nin altında artar.

Süt soğutulduğu zaman, kryoglobulinler yağ globul yüzeylerine presipite olur. Bunun sonucu yağ globulleri birbirine yapışarak büyüklükleri 1 mm'ye kadar ulaşan kümeler oluşur.

Ayrıca presipite olmuş globullerin oluşturduğu ağ yapısı (kümeler) içinde yağ globullerinin tutulması da aglutinasyonun gelişmesine neden olur. Oluşan kümeler yukarı doğru hareket ederek yaklaşık 20 dk. içerisinde yüzeyde belirgin bir **krema/kaymak tabakası** oluşur.

***Düşük sıcaklıklarda,** kremalaşma hızlı gerçekleşir.

Bunun nedeni; kryoglobulinlerin sıcaklığa bağımlı yağ globul yüzeyine presipite olmalarıdır.

- Soğuk sütün karıştırılması ile tüm kryoglobulinlerin yağ globul yüzeyine presipitasyonu hızlanır.

Ancak 40 °C 'in üzerinde kryoglobulinler yağ globul yüzeyinden ayrılarak tekrar serum fazına geçerler. Bu koşullarda aglutinasyon meydana gelmez.

- Kuvvetli karıştırma (uzun süre kuvvetli etki aglutinleri inaktive eder) ,
 - Kryoglobulinlerin denaturasyonu (70 °C /1 dk. veya 77 °C /20 dk.)
 - Asitlik gelişimi,
- aglutinasyonu olumsuz yönde etkiler.

- Kremalaşma hızı ve oranı üzerine kryoglobulin konsantrasyonu etkilidir.

Örneđin; immunoglobulin miktarının yüksek olması nedeniyle kolostrumda kremalaşma hızı normal süttten daha fazladır.

- İyonik güç artışı, yağ globul boyutları ve yağ oranındaki artış yağ globullerinin çarpışma hızının artırdığından kremalaşmayı hızlandırır.
- Büyük globuller büyük agregat oluřturma eğilimindedirler.

Sonuç

- Soğutma ile kryoglobulinler yağ globul membran yüzeylerine presipite olurlar.
- Bu durum yağ globullerine yapışkan özellik kazandırır. Böylece yağ globülleri bir araya gelerek kümeleşir (flokule olurlar).
- yağ globül membran proteinlerinden kaynaklanan elektriksel itmeler kümeleşmeyi engelleyemez.