

LAKTOZ KRİSTALLEŞMESİNİN FİZİKOKİMYASI

Atila Yetişemiyen, Safiye Özlem Eren*

Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Süt Teknolojisi Bölümü, Ankara

Geliş tarihi / Received: 30.07.2007

Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 20.05.2009

Kabul tarihi / Accepted: 01.06.2009

Özet

Laktozun kristalleşmesi çeşitli süt ürünlerinin üretiminde ve depolanmasında kritik bir öneme sahiptir. Gıda ürünlerinin işlenmesi ve depolanması sırasında stabilizasyonun sağlanması açısından laktozun fiziksel özellikleri çok önemlidir. Gıdalardaki laktoz ve protein bileşenleri genellikle aşırı higroskopik ve amorf haldedirler. Bu nedenle sıcaklığın ve su içeriğinin hızla artmasıyla birlikte, zamana bağlı olarak yapılarında değişimler meydana gelir. Bu değişimlerin fizikokimyasının belirlenmesi için araştırmalar yapılmaktadır. Ürünlerde laktozun iki farklı kristal formu (α - ve β -) ortaya çıkabilmektedir. Ayrıca amorf laktoz; püskürterek kurutma ve dondurarak kurutmada (liyoofilizasyon) olduğu gibi, çözeltinin hızlı kurutulmasıyla veya çözücü suyun uzaklaştırılmasıyla elde edilebilir ve camsı halde bulunur. Kristalleşme, amorf laktozun püskürterek veya dondurarak kurutmada ortaya çıkan bir faz geçişi olup kontrol altında olmalıdır. Çünkü katı fazın kristalleştirilmesi, ürünün raf ömrünü etkilemektedir. Bu nedenle laktozu kristalleştirmenin prensipleri ve fizikokimyası çok iyi anlaşılmalı ve süt ürünlerinin işlenmesinde yüksek kalitede stabil ürünlerin üretimi için uygulanmalıdır.

Anahtar kelimeler: Laktoz kristalleşmesi, kristalleşmenin fizikokimyası

PHYSICOCHEMISTRY OF LACTOSE CRYSTALLIZATION

Abstract

Crystallization of lactose has a critical importance in production and storage of various dairy products. Physical properties of lactose are crucial for stabilization of food products during processing and storage. Lactose and protein components in foods are often in amorphous state, which is excessively hygroscopic. For this reason, with the rapid increase in temperature and water content, time-dependent changes occur in their structures. Researches are carried out in order to determine the physicochemistry of these changes. Two different crystal form of lactose (α - and β -) can be found in products. Besides, amorphous lactose can be produced from a solution by rapid cooling or removal of solvent water, as in the cases of spray-drying and freeze-drying (lyophilisation), and it is in glassy form. Crystallization is a phase transition occurring in spray or freeze-drying of amorphous lactose, and it should be under control as crystallization of solid phase influences self-life of the product. Therefore, principles and physicochemistry of lactose crystallization should be well understood and applied in dairy processing for production of high quality and stable products.

Keywords: Lactose crystallization, physicochemistry of crystallization

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

sozlemeren@hotmail.com, (+90) 312 479 9373, (+90) 312 3182219

GİRİŞ

Laktoz, birçok memeli sütünde bulunan temel karbohidrattır ve yaygın şekilde süt şekeri olarak adlandırılır (1, 2). Süt, laktozun tek kaynağı olarak büyük bir önem taşımaktadır (3). Laktozun; α -hidrat ve β -anhidrit ya da α - ve β -laktozun karışımı olan "camsı" amorf yapısı mevcuttur (1). α - ve β -laktoz formları farklı çözünürlüklere sahiptirler. Zamanla α -formunun β -formuna dönüşümüyle yani mutarotasyonla çözünürlük artmaktadır. Laktozun aşırı doymuş çözelti oluşturabilmesi ve bağlantılı çözünebilirliği çeşitli süt ürünlerinin (peyniraltı suyu tozu, laktoz gibi) üretiminde önemlidir (3). Amorf laktoz yarı kararlıdır, yarı kararlı alanda kristalleşme olmadığından belli koşullarda (laktoz kristalleriyle tohum laktoz oluşturulması) amorf laktoz kristalleştirilir (1, 3). Kristalleşmenin kontrollü yapılabilmesi için laktozun sıcaklık-çözünürlük özellikleri de bilinmelidir. Laktozun kristalleşmesi bir evre geçişi olup, camsı geçiş kontrolünde yapılır ve birinci dereceden dağılım kinetiği gösterir. Konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı olarak sütteki laktoz en az iki evre geçişi gösterir.

Gıdalarda meydana gelen değişimlerin hızında maddelerin hareketliliği önemlidir, camsı geçiş de bu dağılımı etkilemektedir. Değişime uğrayan maddeler camsı geçiş sıcaklıklarının altında ve üstünde farklı özellikler gösterirler. Bu nedenle kristalleşme işlemlerinde camsı geçiş özelliklerinin çok iyi bilinmesi ve kontrol altında olması gerekir. Su aktivitesi, amorf materyallerin camsı geçişlerini etkileyen önemli bir değişkendir. Su içeriğinin farklılaşması laktoz-su arasındaki hidrojen bağına bağlı olarak değiştiğinden dalga boyları da değişim göstermektedir. Kristalleşmeyi etkileyen faktörlerden en çok sıcaklık üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır. Çeşitli kurutma yöntemlerinin kullanılması amorf materyallerin kristalleşmeleri esnasındaki fiziksel durumlarının ve ısıl davranışlarının farklı olmasına yol açar. Kristallerin istenen saflık ve boyutlarda oluşabilmesi için ortamdaki protein ve minerallerin uzaklaştırılması önerilmektedir.

Gıda endüstrisinde laktoz ve laktoz türevlerinin kullanımının yaygınlaşmasıyla birlikte kristalleşme sürecini etkileyen her bir faktörün bilinmesi, üretim esnasında ve sonrasında sorunlarla karşılaşmak için kontrollü koşulların sağlanması zorunludur. Değişimlerin fizikokimyası da iyice bilinmeli ve bu konu ile ilgili çalışmalar yapılmalıdır (3).

LAKTOZ ÇEŞİTLERİ

α -Laktoz

Konsantre edilmiş çözeltilerde ve peyniraltı suyunda α -laktozun kristalleştirilmesinde, 93.5 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ve doymuluk noktasında kristal formu elde edilmektedir. İlave edilen katkıları, özgül kristal yüzeylerini arttırdığından kristallerin büyümesini de hızlandırmaktadırlar. Sütün içinde bulunan ve kristalleşmeyi engelleyici bileşenler ise riboflavin, β -laktoz ve laktoz monofosfattır. α -hidrat vakum altında 100 °C'nin üzerine kadar ısıtılırsa higroskopik (kararlı olmayan) form olan susuz α -laktoz oluşur (3). Non-higroskopik (kararlı olan) susuz form ise, su buhar basıncı 6-80 cmHg arasında olan hava kullanılarak ortamın ısıtılmasıyla hazırlanabilir. Kristalleşmedeki su çok güçlü bir şekilde bağlanmış haldedir ve α -hidratın suyunu almak zordur. Bu durum sütün kurumada içeriğinin belirlenmesinde ve süt ürünlerinde bazı sorunlara neden olabilir (4). α -laktoz monohidrat kristalinin toplam büyüme hızı kristal yüzeyinin % 50-60'ı kadardır ve aktivasyon enerjileri 9.5-13.7 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu da gelişmenin kontrollü dağılımını ifade etmektedir (5).

β -Laktoz

Kristalleştirme 93.5 °C'nin üzerinde olursa β -laktoz formu oluşmaktadır ve kristaller susuzdur. β -laktoz çok higroskopik olmamakla birlikte çabuk eriyebilen ve iyi çözünürlük gösteren bir yapıdadır. Oysa α -laktoz kristalleri sert ve bazen oldukça büyük, az higroskopik, yavaş eriyebilir niteliktedir (4).

Amorf Laktoz

Amorf laktoz; püskürterek kurutma ve dondurarak kurutmada olduğu gibi, çözeltinin hızlı kurutulmasıyla ya da çözücü suyun uzaklaştırılmasıyla oluşmakta ve erimiş halden camsı duruma geçmektedir (3, 4, 6-8). Bunun anlamı; sertlik, yoğunluk ve özgül ısı gibi özellikleri diğer şeker kristalleriyle benzer olup, moleküller paketlemede tam bir düzen gösteremezler. Camsı form olarak da bilinen bu form, derişik haldeki çözeltilere su ilavesiyle hızla seyreltilebilmektedir. Ürün aşırı higroskopik ise su çekmeye hazırdır (3, 9, 10). Eğer amorf laktozun su içeriği %5 gibi düşük orandaysa kristalizasyon

gecikir. Ürün nemli havadan su çeker ve nem içeriği %8'e ulaştığında α -monohidrat şeklinde kristalize olmaya eğilimlidir (4, 10). Bu koşullar altında çok küçük laktoz kristalleri meydana gelmektedir. Bu durum, püskürterek kurutma ile elde edilmiş tozlarda sert topakların oluşmasına öncülük eder ve toz kütlesi katı kek haline dönüşür (4, 11). Amorf laktozun camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda depolanması moleküler hareketliliği artırırken vizkoziteyi düşürür (11, 12).

Camsı Geçiş

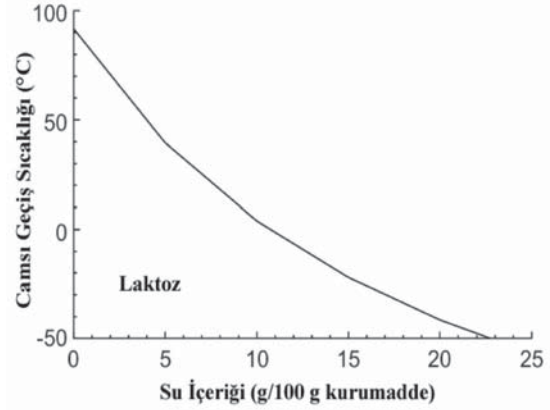
Gıdaların işlenmesi ve depolanmasında meydana gelen değişimler, fiziksel işlemlerin ve kimyasal tepkimelerin bir sonucudur. Değişimlerin hızını etkileyen ana etkenlerden en önemlisi, tepkimeye giren maddelerin hareketlilikleridir ve bu hareketliliğin kontrolünde gıda bileşenlerinin (laktoz, sakkaroz, glukoz, protein, vb.) camsı geçişleri çok önemlidir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_c)'nin altında veya üstündeki değerlerde aktivasyon enerjilerinin farklı olması, dağılacak olacak materyalin boyutuna ve matriksdeki yoğunluğuna bağlıdır. Dağılım ve viskozite arasındaki ilişkiler açıklanmaya çalışılmaktadır (13). Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde elde edilmiş grafiklerden viskozitenin sıcaklığa bağlı bir fonksiyon olduğu bulunmuştur ve Williams-Landel-Ferry (WLF) eşitliği ile ifade edilebilir (1, 11, 14);

$$\log(\eta/\eta_c) = (-C_1(T-T_c)) / (C_2 + (T-T_c)); \quad (1)$$

[C_1 , C_2 sabit; η , T'deki viskozite; η_c , T_c 'deki viskozitedir]

WLF eşitliğinden de anlaşılacağı gibi, materyal ve T_c arasındaki fark 30 K civarında olduğunda kristalleşme hızı belirgin olarak artmaktadır ve T_c 'nin altında kristalleşme hızı azalmaktadır (15). Süttozlarının belli camsı geçiş sıcaklıkları, amorf laktozun su içeriği ve su aktivitesi ile karakterize edilmektedir. Camsı katı haldeki örnek hızlıca 50 °C'nin altına kadar soğutulup, yeniden yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılırsa, gerçek geçiş sıcaklığı belirlenmiş olur ve bu da laktozun kristalleşmesinde yararlı olacaktır. Yapılan araştırmalarda, sadece laktoz içeren amorf materyallerin camsı geçişlerinin açıklanmasında su aktivitesi ana değişken olarak kabul edilmiştir (1). Su içeriğinin artmasıyla camsı geçiş sıcaklığı düşer (9, 11). T_c ile su içeriği

arasındaki ilişki Şekil 1'de verilmiştir. Bu lineerlik T_c (°C) = $-143.6 a_s + 77.8$ eşitliği ile ifade edilir. Fakat çok kuru ve ıslak bölgeleri içeren lineer olmayan durumları da kapsayan eşitlik kullanılabilir (1).



Şekil 1. Laktozun su içeriği ile camsı geçiş sıcaklığı (T_c) arasındaki ilişki (1, 9, 11, 25)

$$T_c$$
 (°C) $a_s = -425a_s^3 + 545a_s^2 - 355a_s + 101 \quad (2)$

Kurutma sırasındaki yapısal kümeleşme, gözenekliliği ve yeniden su alma yeteneğini azaltarak ürünün kalitesini etkilemektedir. Yapıdaki değişiklikler camsı geçiş sıcaklığının altında ve üstünde yapılan dondurarak kurutma işlemlerinde incelenmiştir. Dondurarak kurutmada, buzun süblimleşmesi gözenekler oluşturur, gözeneklerin duvarları yüzey kuvveti ve yerçekiminin etkisiyle kümeleşebilir. Gözeneklerin duvarlarındaki amorf bileşenlerin derişimleri yüksek ise kümeleşme engellenir ve gecikir. Dondurarak kurutma sırasında yüzeyler arasında herhangi bir kuvvet olmadığından, yüksek derecede dağılma kabiliyeti olan, homojen ve yüksek reaksiyon gücüne sahip tozlar üretilebilmektedir (8). Gözeneklerin duvarlarındaki amorf bileşenlerin derişimleri yüksek ise kümeleşme engellenir ve gecikir. Camsı geçiş sıcaklığının altında viskozite yüksek olacağından kurutmada kümeleşme olmaz. Donmamış suyun varlığı, viskoziteyi düşürür ve kümeleşmeyi hızlandırır (13). Karbonhidratların camsı geçiş sıcaklığı moleküler ağırlığın azalmasıyla düşmektedir (7, 9, 16).

Laktoz Kristalleştirilmesi

Kontrollü boyutlarda saf laktoz kristallerinin büyümesine olanak veren kristalleştirme; şeker, süt ve gıda sanayisinde kullanılan saflaştırma ve ayırma teknikleri arasında büyük bir öneme sahiptir

(17). Kristalleştirme, amorf laktozun püskürterek ve dondurarak kurutulmasında ortaya çıkan bir faz geçişidir (7). Kristalleşme süresince faz kompozisyonlarında ve morfolojilerindeki değişimin belirlenmesinde $\alpha/(\alpha+\beta)$ katı faz oranı kullanılmaktadır (18).

Laktozun kristalleştirme yöntemiyle eldesinde temel üç basamak vardır;

-Peyniraltı suyunun, protein içeriğine bağlı olarak koyulaştırılması (toplam kurumadde %50-70 olana kadar çok basamaklı evaporasyon işlemi uygulanır)

-Kristalleştirme (kendiliğinden veya tohumlama ile)

-Santrifüjle kristallerin ayrılması (2, 3, 17).

Kristallerin oluşumu ve saflığı materyalin içerdiği protein ve minerallerden etkilenmektedir (3, 10). Bu nedenle protein ve mineralleri uzaklaştırılmış peyniraltı suyu kullanılması önerilmektedir (3, 9). Deproteinize kurutulmuş peyniraltı suyu kristalize laktoz preparatı %97 oranında laktoz içeriğine sahiptir (17, 19). Peyniraltı suyu proteinlerinin varlığı toplam kristalleşme hız katsayısında önemli bir değişim yapmasa da, tohumlama yapılmayan kristalleştirme işleminde kristallerin boyutlarını düşürücü etkisi bulunmaktadır (20). Minerallerin uzaklaştırılması evaporatördeki ısı aktarımını arttırmaktadır. Ayrıca tortu oluşumunu azaltır ve toplam kurumadde içeriğinin %70-75'e çıkmasına izin verir. Toplam kurumadde içeriği fazla olursa viskozite de artmaktadır. Sonuçta kristallerin ayrılması (santrifügasyon) ve yıkanması mümkün olmaktadır. Santrifüj sırasında kristallere su püskürtülerek yapışkan sıvı uzaklaştırılır. Daha sonra kristaller kurutulabilir (3). Oluşan kristallerin kütleleri refraktometre ile hesaplanabilmektedir (20).

Süttozlarında laktoz kristalleşmesi, yüksek bağül nemin gelişmesiyle ve ısı uygulamasıyla ortaya çıkabilir (11, 12, 21). Kristalleşme süresince amorf laktozdan salıverilen suya bağül olarak kristalleşme işleminde su aktivitesi de artacaktır. Suda kalan amorf bileşenler ise Maillard reaksiyonu gibi olayları teşvik etmektedir (1, 22). Laktozun kristalleştirilmesinde soğutma ve ısıtma işlemleri ile aşırı doymuşluk oluşturulabilir. Süt sanayisinde laktoz, peyniraltı suyu permeatının soğukta kristalizasyonu ile üretilebilir (23). Laktozun kristalleşme sıcaklığı (T_{cr}) su içeriğinin ve bağül nemin artmasıyla düşmektedir (9). Ayrıca optimum T_{cr} aşırı

rı doymuşlukla da değişmektedir (24). Su içeriğinin sabit tutulduğu kristalleşmede amorf yapı içindeki su miktarı artarken, T_c , düşer ve kristalleşme hızlanır (25).

Kristalleşmeyi etkileyen faktörlerden, daha çok sıcaklık üzerinde durulmaktadır. İzotermal Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry=DSC) metodu kullanılarak ısıda zamanla meydana gelen değişimler sabit bir sıcaklıkta izlenebilir. Ayrıca faz değişim ve reaksiyon ısılarının ölçümünde de kullanılabilir (26). Bu şekilde, farklı sabit sıcaklıklarda izotermal veriler ve farklı ısıtma hızlarında non-izotermal veriler elde etmek mümkündür (12, 23). DSC kullanılarak camsı geçiş sıcaklık aralıklarında ısı kapasite değişimi ölçülebilir ve T_c belirlenebilir (11). Laktozun sıcaklık-çözünürlük grafiği de dikkate alınmalıdır. Laktozun yarı kararlı derişimi ve çözünürlüğü arasındaki farklılık, yarı kararlı bölge olarak gösterilir ve kesikli tohumlama işlemindeki istenmeyen tohumlanmayı en aza indirecek şekilde soğutma işleminin kontrolüne izin verilmelidir. Kesikli ve kesiksiz soğutma kristalizörlerindeki izotermal tohumlamada α -laktoz monohidratın gelişme hızı ölçülmüştür (17). Laktoz kristalizasyonu birinci dereceden dağılma kinetiği göstermektedir ve termodinamik eşitliklerle gösterilebilmektedir (20, 24, 27). Laktoz kristalleşmesinin kinetiğinde gelişme hızı $G = f(\text{sıcaklık}) \times n$ (sürücü kuvvet) olarak gösterilir (17). Yapılan araştırmalar sonucunda herhangi bir kristalleşme modelinde; hareketliliğin en düşüğe inmesi ve yüksek sıcaklıklarda tohumlamanın yavaşlaması gibi durumlar ortaya çıkabilecektir (23). Yapılan çalışmalardaki amaçlardan biri de en uygun soğutma sıcaklığının, besleme hızının ve evaporasyon hız eğilimlerinin belirlenmesidir. Çözünürlüğün altında kristaller, büyüme yerine erirler. Tohumlamanın başlayabilmesi için belirlenmiş eşik tohumlama değerine ulaşmak, işlem boyunca kristal tohumlarının sayısının sabit kalmasını sağlamaktadır. Isıtma ve soğutmadaki hedef ise, en kısa işlem süresi ile en fazla büyümenin sağlanmasıdır. Ayrıca çözünürlük-sıcaklık kontrol edilerek kristallerin erimesi önlenmelidir (17).

Düşük pH değerlerinde, laktoz moleküllerinin kristal forma dönüşümlerinin ve mutarotasyon hızının artması sonucu kristalizasyon hızı artmaktadır ve kristalleşmenin gelişim hızı kristal yüzey alanına olan dağılımla ilgilidir. pH değeri, kristal-yüzey tepkime hızındaki artışı da etkilemektedir (24).

Depolama boyunca bağıl nemin ve su aktivitesinin artması laktozun kristalleşme hızını artırır (10, 11). Kristalleştirme işlemi laktozun camsı geçiş kontrolünde yapılır (12). Kristalleşme ile dağılım arasında ilişki olmadığı, viskozitedeki artışın dağılım katsayısını düşürdüğü tespit edilmiştir.

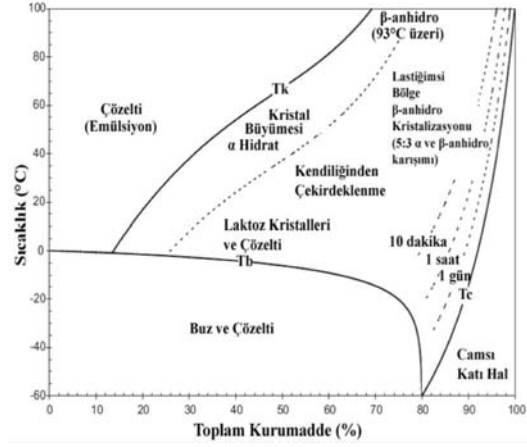
Evre Geçişi ve Sorpsiyon İzotermeleri

Gıda bileşenleri (proteinler, karbohidratlar, lipitler) basınç ve sıcaklık değişimiyle birlikte evre geçişine maruz kalırlar (28). Gıda maddesinin belli bir sıcaklık ve basınçta nem içeriği ile su aktivitesi arasındaki ilişki de sorpsiyon izotermeleri ile belirlenir. Sorpsiyon izotermelerinden gıdaların higroskop özellikleri yani su bağlama yetenekleri de belirlenmektedir (22). Gıdaların ve şeker içeren biyolojik sistemlerin kararlılıkları onların amorf evrelerinin özellikleriyle ilgilidir. Bu sebepten dolayı laktozun evre geçişinin bilinmesi; değişken sıcaklık, zaman ve nem içeriği altında depolanan ürünün raf ömrünü ve devamlılığını sağlamada yararlı olacaktır (21). Faz geçişimi sonucu ortaya çıkan ısı değişim reaksiyonları 1. dereceden termodinamik reaksiyonlardır (26). Derişim ve sıcaklığa bağlı olarak sütteki laktoz en az iki evre geçişi gösterir. Bunlardan birincisi; aşırı doymuş süt konsantrasyonuna içine α -hidrat laktoz kristallerinin tohumlanmasıdır. İkincisi de; β -anhidrit kristallerinin camsılastiğimsi toz hali içine tohumlanmasıdır.

Laktoz kristalleşmesi ortaya çıkarken hal diyagramları iki durumu açıklayabilir;

-Konsantrasyonun çözünürlük çizgisinin altına kadar iyice soğutulması, az çözünür formun (93 °C'nin altında α -monohidrat, 93 °C'nin üstünde ise β -anhidro form) kendiliğinden tohumlanmasına olanak sağlar.

-Amorf sütteki laktozun, camsı geçiş sıcaklığının üzerine kadar ısıtılması laktoz kristallerinin tohumlanmasını teşvik etmektedir. Lastiğimsi bölgede kristalleşme riski fazladır (28). Laktoz ve suyun evre geçiş grafiği Şekil 2'de gösterilmiştir. Uygun olmayan koşullar altında (40 °C'de birkaç hafta veya 70 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda birkaç saatlik ısı şoklarına maruz kalarak) depolanan %2,5-4 nem içeriğindeki tam yağlı sütteki laktoz önemli ölçüde ve daima susuz β -anhidrit kristalleri göstermişlerdir. Örneğin, başlangıçta %3,5 nem ($a_w = 0,24$) ve tamamen amorf olan yağlı sütteki laktoz 80 °C'de değil ama, 90 °C'de 1 saatten daha kısa sürede hafif sarımsı ve aşırı kristal duruma gelmektedir (1).



Şekil 2. Laktoz ve suyun faz geçiş grafiği (Sütün hal diyagramı) (1, 3, 6, 28)

Evre Geçişi ile Kimyasal Bağlardaki Değişim

Dondurarak kurutulmuş laktozun kristalleştirilmesindeki ısıl geçişleri FTIR (Fourier Transform Infra-Red) Spektroskopi tekniği ile incelenmiştir. Sıcaklığın yükselmesi sonucu moleküler hareketlilikte ve suyun plastikleştirici özelliğinde artma meydana gelmektedir. Bu arada oksijen ve hidrojen molekülleri (O^- ve H^+) arasındaki bağlar, hidrojen bağlarının zayıflamasıyla daha yüksek dalga boyu gösterecek şekilde değişmektedir. Bu değişim, kristalleşme sıcaklığına ulaşıldığında çok fazladır. Yani kristalleşme, oldukça etkili hidrojen bağlarının ağ yapısına izin vermektedir. Sakkaroz 2 tane moleküller arası, 5 tane molekül içi H bağı içerirken, β -laktoz 8 H bağı, α -laktoz ise 10 tane H bağı içerir. Kristalleşme entalpisi β -laktoz için 102 J/g iken sakkaroz için bu değer -84 J/g'dür. β -laktoz (67 J/g), α -laktoz (112 J/g) ve sakkaroz (61 J/g) kristallerinin erime ısıları arasındaki farklılık kristal yapılarındaki hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Tc'de hidrojen bağlarının karakteristik özelliklerinde değişim olmamaktadır. Camsı ve lastiğimsi haller katı kristalden daha fazla kimyasal, potansiyel ve serbest enerjiye sahiptirler. Ayrıca termodinamik dengede olmayan kinetik olaylar meydana gelir. Kristalizasyona doğru, camsı haldeki moleküler hareketliliğin azalması bağıl kararlılığa öncülük ederken, lastiğimsi hal fiziksel olarak kararlı olamamaktadır ve kristalizasyona zorlanmaktadır. Camsı materyal, camsı geçiş sıcaklık derecesinin üzerine kadar ısıtılırsa, lastiğimsi haldeki moleküler hareketlilik hızının artması sonucu kristalleşme olayı gerçekleşir (10, 29). Ayrıca Tc üzerindeki sıcaklık değerlerinde viskozite düşer ve dağılım artar (10).

Laktozun, evre geçişlerindeki göreceli absorban-sı ölçülmüştür. Absorbansın oranı karbon atom-ları (C ve C) arasındaki gerilim titreşimleriyle iliş-kilendirilmiştir. Moleküller arasındaki ve molekül içindeki oksijen ve hidrojen (O⁻ ve H⁺) molekülle-ri diğer hidroksi grupları ile birlikte hidrojen bağ-larıyla çevrili olup oksijen ve hidrojen molekülleri arasındaki gerilimin değişmesine bağlı olarak dal-ga boyunda görölen farklılıklar hidrojen bağların-daki değişlikten kaynaklanmaktadır. Hidrojen bağı içeren hidroksi grupları arasındaki gerilim titreşimi, hidrojen bağı içermeyenlerden daha düşük dalga boyu gösterirler. Hidrojen bağının bulunduğu yapılar da elektron yerleşimlerinin sabit olma-sından dolayı daha düşük bağ kuvvet sabitesi var-dır. Sıcaklığın artmasıyla hidrojen bağları zayıflar, oksijen ve hidrojen molekülleri arasındaki gerilim titreşiminin sonucu olarak da dalga boyu yükselir. Kristalleştirme sonucunda, laktoz kristallerindeki hidrojen bağlarının yoğunluğu ve gücü artarken O⁻ ve H⁺ moleküllerinin en yüksek absorpsiyon dalga boyu azalmaktadır. Kristalleştirme sonrası sıcaklığın artması en yüksek absorpsiyon dalga boyunu arttırmıştır. Su içeriğinin de artması laktoz-su ara-sında hidrojen bağını doğuracağından dalga boyu azalmaktadır (29).

Püskürterek ve Dondurarak Kurutulmuş Laktoz

Kurutulmuş gıda bileşenlerinin fiziksel durumları ve ısıl davranışları işlem ve depolamada devamlı-lığın kontrolü için önemlidir. Püskürterek kurutul-muş amorf laktoz herhangi bir çatlama ya da kıvrım olmayan pürüzsüz yüzeye sahiptir ve küre şek-lindedir. Dondurarak kurutulmuş laktoz ise kırıl-mış cam parçacıkları şeklinde ve tabaka tabaka ol-muş haldedir. Püskürterek kurutulmuş laktozun kristal formu Tomahawk (tabanı konik biçimin-de birleşmiş yüzeylerden oluşan, üç boyutlu uzun piramit benzeri yapı) kristal yapısı modeline ben-zemektedir. Fakat dondurarak kurutulmuş laktoz kristalleri ise iğne veya çubuk şeklinde dirler. Cam-sı geçiş sıcaklık ve kristalleşme sıcaklık (T_{cr}) değerleri dondurarak kurutmada daha yüksektir. İki kurutma yöntemi arasındaki farklılıklar, materyal-lerin farklı mikroyapıda ve özellikle olmasından kaynaklanmaktadır. Farklı kurutma yöntemlerinin kullanılması amorf materyallerin partikül büyük-lüklerinin, yapılarının, yüzey alanlarının ve ısıl davranışlarının farklı olmasına yol açar. Amorf ma-teriyaller çok viskoz ya da katı benzeri (camsı ve las-

tiğimsi halde) sistemlerdir. Camsı geçişin üzerin-de moleküler hareketliliğin ve serbest hacmin art-ması ısı kapasitesinde endotermik değişliklerle sonuçlanmaktadır. Püskürterek kurutulmuş ürün-lerde yapışma, dondurarak kurutulmuş ürünlerde ise kümeleşme camsı geçiş sıcaklığı ile kontrol edi-lir. Laktoz molekülünün düşük molekül ağırlığı-na sahip olmaları camsı geçiş civarında daha hare-ketli olmalarına izin verir ve düşük enerji seviye-lerine hızlıca gelebilirler. Püskürterek kurutmada su hızlıca uzaklaştırıldığından, büzüşmeden kay-naklanan molekül içi etkileşimler ve hidrojen bağ-ları meydana gelir. Püskürterek kurutulmuş ürün-ler sorpsiyonda su molekülleri için daha az hidro-jen bağı yeri içermesine karşın, dondurarak kuru-tulmuş ürünlerde bu bölgeler daha fazladır (21).

SONUÇ

Gıda, eczacılık ve diğer endüstri alanlarında lak-tozdan faydalanılmaktadır. Hayvan beslenmesinde rahatlıkla kullanılan bir madde olduğu gibi, krista-lize edilen laktoz, ekmekçilik, pastacılık ve şeker-leme sektörlerinde, çikolatalı içecekler, şuruplar ve diyetetik besinlerin üretiminde önemli bir yer tut-maktadır.

Laktoz, şekerli koyulaştırılmış süt, instant süttö-zu, stabilize peyniraltı suyu tozu, dondurma, vb. süt ürünlerinin işlenmesinde kristalleşme ve kris-talleşmenin prensipleri önemli olup, kontrol altın-da tutulmalıdır. Büyük kristaller ürüne kumlu bir yapı kazandırdığı için laktozun kristalleştirilmesin-de olabildiğince küçük kristaller elde edilmeye çalışılmalıdır. Topaklaşma ve kekleşme gibi depolama sırasında, nemden kaynaklı kusurların önlenmesi için de her bir ürüne göre en uygun işlem koşulla-rının belirlenmesi gereklidir. Aksi halde ürünlerin yapılarında istenmeyen kusurlar ortaya çıkar ve raf ömürlerinin kılmasına yol açar. İşlem ve depo-lama sırasında ürünlerin kararlılığını sağlamak ve kalite kaybı, depolama süresinin azalması ve birta-kım istenmeyen değişliklerin oluşumu gibi olum-suzlukların önlenmesi için laktoz kristalleşme-sine dikkat edilmelidir.

Kristalleşme sıcaklığı (T_{cr}) ve camsı geçiş sıcak-lıkları (T_c) kontrol altında tutulması gereken çok önemli noktalar dır. Bu sıcaklıkları etkileyen faktör-ler kristalleşmenin yavaşlamasına veya hızlanma-sına neden olacaktır. Bu nedenle kristalleştirmeyi et-kileyen faktörler ve değişkenler belirlenmeli ve iř-lemeler sistematik bir düzen içinde uygulanmalıdır.

İşlem sırasında ısısal değışikliklerle birlikte materyallerde fiziksel ve kimyasal olaylar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle etmenlerin hepsi bir bütün olarak değerlendirilmeli ve istenilen özelliklere sahip ürünlerin üretimi yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Vuataz G. 2002. The phase diagram of milk: A new tool for optimising the drying process. *Lait*, 82(4): 485- 500.
- Tarakçı Z, Küçüköner E. 2005. Lactose, lactose derives and applications in food industry. *GIDA*, 30(4): 261-267.
- Fox PF. 1997. *Advanced Dairy Chemistry: Lactose, Water, Salts and Vitamins*. Volume 3, 2nd Edition, Chapman& Hall, London, pp. 1-31, 195-197, 324-334.
- Nickerson TA. 1965. Lactose. In *Fundamentals of Dairy Chemistry*, BH Webb and AH Johnson (eds), The Avi Publishing Company, Inc., London, pp. 228-246, 780-787, 806-810.
- Dincer TD, Ogden MI, Parkinson GM. 2009. In situ investigation of growth rates and growth rate dispersion of α -lactose monohydrate crystals. *J Cryst Growth*, 311(5): 1352-1358.
- Haque MK, Ross YH. 2005. Differences in the physical state and thermal behavior of spray-dried and freeze-dried lactose and lactose/ protein mixtures. *Innov Food Sci Emerg Tech*, 7(1-2): 62-73.
- Ross Y. 1993. Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates. *Carbohydr Res*, 238:39.
- Sadikoğlu H, Özdemir M. 2003. Dondurarak kurutma teknolojisi ve evreleri. *GIDA*, 28(6): 643-649.
- Jouppila K, Ross YH. 1994. Glass transitions and crystallization in milk powders. *J Dairy Sci*, 77:2907-2915.
- Nasirpour A, Scher J, Linder M, Desobry S. 2006. Modelling of lactose crystallization and color changes in model infant foods. *J Dairy Sci*, 89(7):2365-2373.
- Ross YH. 2002. Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. *Lait*, 82: 475-484.
- Jouppila K, Kansikas J, Roos YH. 1997. Glass transition, water plasticization, and lactose crystallization in skim milk powder. *J Dairy Sci*, 80(12):3152-3160.
- Karel M, Anglea S, Buera P, Karmas R, Levi G, Ross Y. 1994. Stability-related transitions of amorphous foods. *Thermochim Acta*, 246: 249- 269.
- Chiou D, Langrish TAG. 2008. A comparison of crystallisation approaches in spray drying. *J Food Eng*, 88(2): 177-185.
- Langrish TAG. 2008. Assessing the rate of solid-phase crystallization for lactose: The effect of the difference between material and glass-transition temperatures. *Food Res Int*, 41(6): 630-636.
- Noel TR, Ring SG, Whittam MA. 1990. Glass transitions in low-moisture foods. *Trends Food Sci Tech*, 1:62.
- Vua TTL, Durhama RJ, Hourigan JA, Sleight RW. 2005. Dynamic modelling optimisation and control of lactose crystallisations: Comparison of process alternatives. *Sep Purif Technol*, In Press.
- Barham AS, Haque MK, Ross YH, Hodnett BK. 2006. Crystallization of spray-dried lactose/ protein mixtures in humid air. *J Cryst Growth*, 295(2): 231-240.
- Yılmaz R, Temiz A. 1997. Deproteinize peyniraltı suyundan bir etil alkol-su karışım sisteminden yararlanarak peyniraltı suyu kristalize laktozu elde edilmesi. Gıda Mühendisliği III. Ulusal Sempozyumu, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi. <http://eskisite.gidadernegi.org/dokgoster.asp?dosya=/d10/f240931012.htm> (Erişim tarihi 17.05.2009).
- Mimouni A, Schuck P, Bouhallab S. 2005. Kinetics of lactose crystallization and crystal size as monitored by refractometry and laser light scattering: Effect of proteins. *Lait*, 85:253-260.
- Mazzobrea F, Sotob G, Aguilerab M, Bueraa P. 2001. Crystallization kinetics of lactose in systems co-lyophilized with trehalose. Analysis by Differential Scanning Calorimetry. *Food Res Int*, 34: 903-911.
- Pala M, Saygı YB. 1983. Su aktivitesi ve gıda işleme-deki önemi. *GIDA*, 8(1): 33-39.
- Kedward CJ, MacNaughtan W, Mitchell JR. 2000. Isothermal and non-isothermal crystallisation in amorphous sucrose and lactose at low moisture contents. *Carbohydr Res*, 329: 423- 430.
- Twieg WC, Nickerson TA. 1968. Kinetics of lactose crystallization. *J Dairy Sci*, 51(11):1720-1724.
- Ross YR, Karel MA. 2006. Crystallization of amorphous lactose. *J Food Sci*, 57(3): 775-777.
- Certel M, Ertugay Z. 1992. Mikrokalorimetrimin Hububat teknolojisinde kullanım imkânları II. Differential Scanning Calorimetry (DSC)'nin hububat teknolojisinde kullanımı. *GIDA*, 17(2): 93-100.
- Mimouni A, Schuck P, Bouhallab. 2009. Isothermal batch crystallization of alpha-lactose: A kinetic model combining mutarotation, nucleation and growth steps. *Int Dairy J*, 19(3): 129-136.
- Lebail A, Boillereaux L, Davenel A, Hayert M, Lucas T, Monteau JY. 2003. Phase transition in foods: Effect of pressure and methods to assess or control phase transition. *Innov Food Sci Emerg Tech*, 4: 15-24.
- Ottenhof M-A, MacNaughtan W, Farhat IA. 2003. FTIR study of state and phase transitions of low moisture sucrose and lactose. *Carbohydr Res*, 338: 2195-2202.