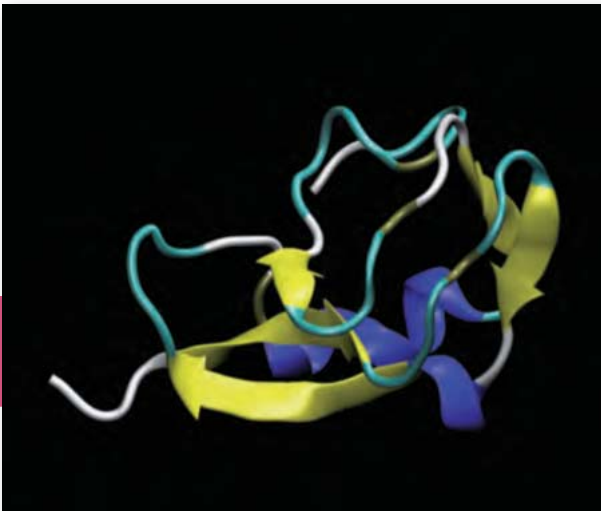


*Για το πρόσωπο
για το οποίο δεν υπάρχουν
μικρά πράγματα,
το σπουδαίο
δεν είναι σπουδαίο.*

– JOSE ORTEGA Y GASSET –



κεφάλαιο

3

Συστήματα Διασποράς: Κολλοειδή Τροφίμων

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΚΑΙ ΤΥΠΟΙ ΔΙΑΣΠΟΡΩΝ

Πολλά συστήματα τροφίμων αποτελούνται από συστατικά με πολύπλοκες δομές σε διάφορα επίπεδα, από το μοριακό έως το μακροσκοπικό (ορατό). Συχνά οι ιδιότητες αυτών των τροφίμων εξαρτώνται από τη φύση αυτής της δομής και δεν μπορούν να είναι κατανοητές βάσει μόνο των χημικών ιδιοτήτων των μοριακών συστατικών. Επιπλέον, πολλά από αυτά τα συστήματα τροφίμων δεν βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας και έτσι δεν μπορούν να περιγραφούν πλήρως χρησιμοποιώντας τις θερμοδυναμικές ιδιότητες ισορροπίας των συστατικών. Οι **διασπορές** παρουσιάζουν και τα δύο αυτά χαρακτηριστικά και απαντώνται συχνά τόσο σε μη επεξεργασμένα όσο και σε μεταποιημένα τρόφιμα. Μια διασπορά αποτελείται από διακριτά σωματίδια διάσπαρτα σε ένα συνεχές μέσο. Ο όρος "σωματίδιο" στο παρόν κείμενο δεν αναφέρεται αναγκαστικά σε στερεό; αν δύο υγρά είναι αμοιβαία αδιάλυτα το ένα στο άλλο, τότε τα "σωματίδια" μπορεί να είναι μικρά σταγονίδια του ενός υγρού διασπαρμένα στο άλλο υγρό, ένα σύστημα που αναφέρεται ως **γαλάκτωμα**. Ο **Πίνακας 3.1** παραθέτει όλους τους δυνατούς τύπους διασπορών; επειδή τα αέρια αναμιγνύονται ελεύθερα, η διασπορά του ενός μέσα στο άλλο δεν είναι δυνατή παρά μόνο σε μοριακό επίπεδο.

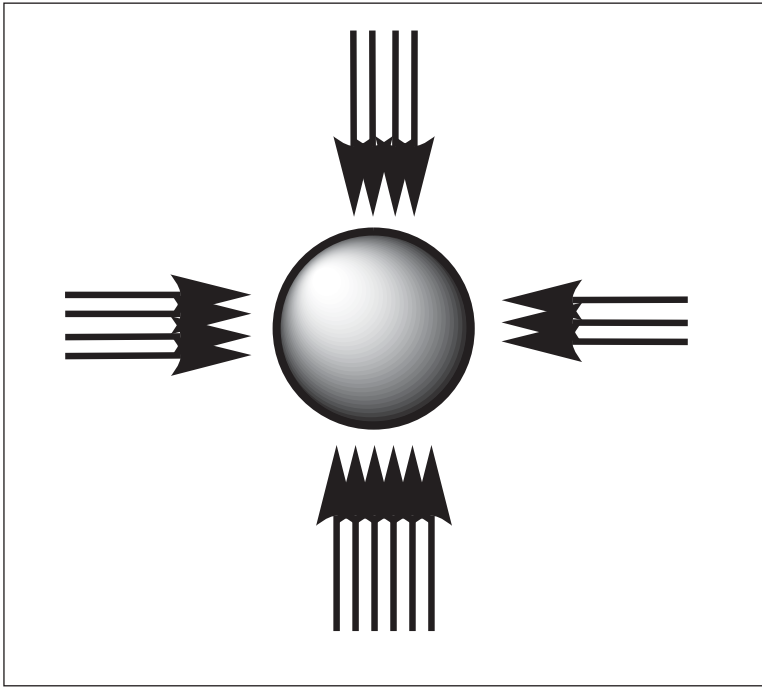
Μια διασπορά γενικά θεωρείται ως **κολλοειδής** εάν τα διακριτά συστατικά του συστήματος έχουν μεγέθη μεταξύ $\sim 10 \text{ \AA}$ (1 nm) και 1 \mu (10^{-6} m). Αυτά τα όρια επιλέγονται κάπως αυθαίρετα και ποικίλλουν ανάλογα με τις προτιμήσεις του χρήστη. Συχνά το κατώτερο όριο θεωρείται ότι είναι μεγαλύτερο, περίπου 10 nm , και το ανώτερο όριο επίσης συχνά θεωρείται πολύ μεγαλύτερο, ακόμη και μέχρι 1 mm . Παρόλα αυτά, η επιλογή δεν είναι εντελώς χωρίς λογική βάση αφού ~ 10 ως 100 \AA θεωρούνται ως το κατώτερο όριο έτσι ώστε η κλίμακα μεγέθους του διεσπαρμένου σωματιδίου να είναι ουσιαστικά μεγαλύτερη από εκείνη των μορίων της συνεχούς φάσης, για να δικαιολογηθεί η θεώρηση των μορίων αυτών ως συνεχή φάση και όχι ως διακριτά σωματίδια. Επιπλέον, το ανώτερο όριο του 1 \mu επιλέγεται επειδή τα σωματίδια κάτω από αυτό το όριο είναι επαρκώς μικρά ώστε να επηρεάζονται σημαντικά από την κίνηση Brown.

Έχοντας λάβει το όνομά της από τον Σκωτσέζο βοτανολόγο του 19^{ου} αιώνα Robert Brown, η **κίνηση Brown** αναφέρεται στην τυχαία ζιγκ-ζαγκ κίνηση πολύ μικρών σωματιδίων όταν αυτά παρατηρούνται μέσω μικροσκοπίου. Ο Brown παρατήρησε ότι όταν κοίταζε στο μικροσκόπιο κόκκους γύρης αιωρούμενους σε νερό, αυτοί ήταν σε συνεχή κίνηση, ανεξάρτητα από το πόσο προσεκτικά προσπάθησε να απομονώσει την συσκευή του και τη βάση της από πηγές εξωτερικών δονήσεων και διαταραχών. Η θεωρία που περιγράφει αυτό το φαινόμενο, που αναπτύχθηκε από τους Albert Einstein και Marian Smoluchowski, μεταξύ άλλων, εξηγεί το φαινόμενο ως αποτέλεσμα που προκύπτει από στιγμιαίες ανισορροπίες στις δυνάμεις που δρουν σε μικρά σωματίδια από αντίθετες κατευθύνσεις (**Εικόνα 3.1**). Αυτές οι δυνάμεις προκύπτουν από αλληλεπιδράσεις με τα μόρια της φάσης στην οποία τα σωματίδια είναι αιωρούμενα. Στην επιστήμη των κολλοειδών, θα θέλαμε να θεωρήσουμε αυτή τη φάση ως συνεχή, αλλά, φυσικά, στην πραγματικότητα αποτελείται επίσης από διακριτά μόρια. Η προσέγγιση της θεώρησής της ως συνεχής και επομένως ποιοτικά διαφορετικής από τα αιωρούμενα σωματίδια, απαιτεί τα κολλοειδή σωματίδια να είναι πολύ, πολύ μεγαλύτερα σε διαστάσεις από τα μόρια της "συνεχούς" φάσης. Αν το διεσπαρμένο σωματίδιο είναι πολύ μεγάλο, π.χ. αρκετά μεγάλο ώστε να το βλέπεις εύκολα με γυμνό οφθαλμό, τότε ο αριθμός των μορίων διαλύτη που το χτυπούν από αριστερά και δεξιά, πάνω-κάτω, εμπρός και πίσω, είναι πραγματικά τεράστιος, της τάξης κλασμάτων του ενός mole ($6,02 \times 10^{23}$). Ως αποτέλεσμα, οποιεσδήποτε στιγμιαίες διαφορές σε οποιαδήποτε κατεύθυνση είναι τόσο μικρές, ως αποτέλεσμα του μέσου όρου τόσων ατομικών συγκρούσεων, ώστε δεν παρατηρείται καμία καθαρή επίδραση στην τεράστια αδράνεια του σωματιδίου. Καθώς όμως το σωματίδιο γίνεται μικρότερο, ο στιγμιαίος μέσος όρος για πολύ μικρότερους αριθμούς συγκρούσεων παράγει περισσότερο σημαντικές διαφορές στις αντίθετες κατευθύνσεις, σε σύγκριση με το μειούμενο βάρος (και αδράνεια) των σωματιδίων, έτσι ώστε κάτω από μια ορισμένη τάξη μεγέθους, η κίνηση που παράγεται σε απάντηση αυτών των ανισορροπιών να γίνεται αντιληπτή.

Πίνακας 3.1 | Τύποι διασπορών

Τύπος διασποράς	Διεσπαρμένη φάση	Συνεχής φάση	Παραδείγματα σε τρόφιμα
Ομίχλη, ομίχλη/αντάρα, αερόλυμα	Υγρό	Αέριο	–
Καπνός, αερόλυμα, καταχνιά	Στερεό	Αέριο	Καπνός;
Αφρός	Αέριο	Υγρό	Μπίρα, μαρέγκα, σαντιγύ
Γαλάκτωμα	Υγρό	Υγρό	Εμβάσματα σαλάτας, βούτυρο, μαγιονέζα (o/w)*, μαργαρίνη (w/o)*
Λύμα, κολλοειδές διάλυμα, πηκτική, αιώρημα	Στερεό	Υγρό	Αποβουτυρωμένο γάλα
Στερεός αφρός	Αέριο	Στερεό	Καραμέλα αφρού
Στερεό γαλάκτωμα	Υγρό	Στερεό	Μαργαρίνη (w/o)*, βούτυρο, παγωτό (o/w)*
Κράμα	Στερεό	Στερεό	–

* (o/w): γαλάκτωμα ελαίου σε νερό, (w/o): γαλάκτωμα νερού σε έλαιο.

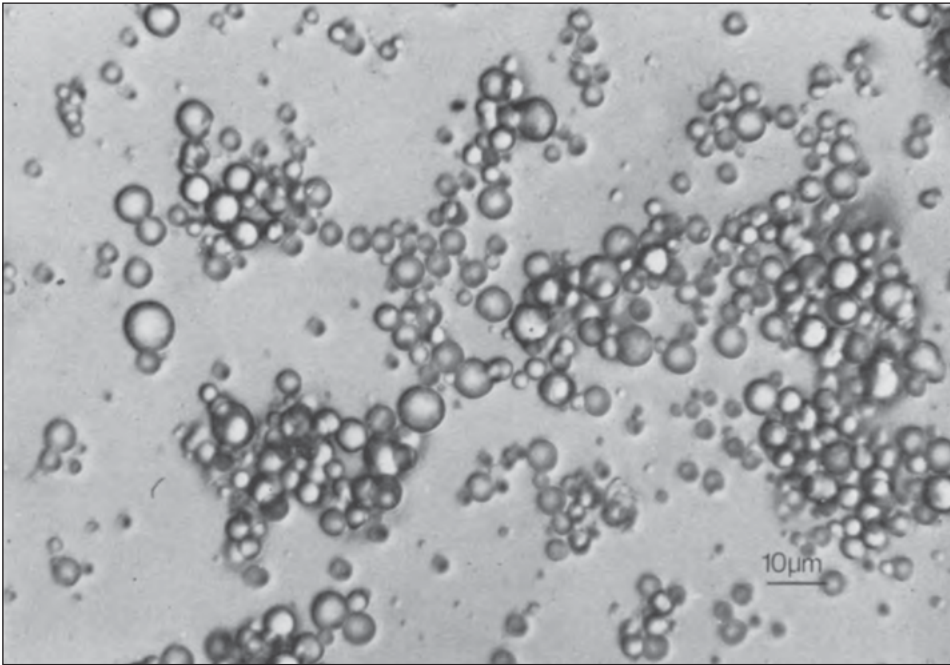


Εικόνα 3.1 Η κίνηση Brown είναι αποτέλεσμα προσωρινής ανισοροπίας στις στιγμιαίες δυνάμεις που ασκούνται σε ένα σωματίδιο.

Ο λόγος που το ανώτερο όριο μεγέθους για τα σωματίδια ώστε αυτά να θεωρηθούν κolloειδή σχετίζεται με την κίνηση Brown είναι ότι αυτές οι τυχαίες δυνάμεις συμβάλλουν στη διατήρηση των διακριτών σωματιδίων διεσπαρμένων. Σε οποιαδήποτε διασπορά στην επιφάνεια της Γης, το σύστημα υποβάλλεται στο βαρυτικό πεδίο της Γης, το οποίο ασκεί μια προς τα κάτω δύναμη σε όλα τα συστατικά του συστήματος. Εκτός από την μη πιθανή κατάσταση όπου η συνεχής και η διεσπαρμένη φάση έχουν ακριβώς την ίδια πυκνότητα, αυτή η δύναμη τείνει να διαχωρίσει το σύστημα, έτσι ώστε σωματίδια βαρύτερα από ίσους όγκους της συνεχούς φάσης θα τείνουν να καθιζάνουν, ενώ αυτά που είναι ελαφρύτερα από τη συνεχή φάση θα κινηθούν προς τα πάνω (αποκορύφωση). Οι δυνάμεις βαρύτητας όμως είναι ασθενείς, και όταν τα σωματίδια είναι μικρότερα από ~1 μ, μπορούν να εξισοροπηθούν αποτελεσματικά από τις τυχαίες δυνάμεις που προκύπτουν από την κίνηση Brown, η οποία έτσι αυξάνει τον χρόνο που απαιτείται για να διαχωριστεί το σύστημα κάτω από τις δυνάμεις βαρύτητας.

Γενικά, οι κolloειδείς διασπορές είναι θερμοδυναμικώς ασταθείς και έτσι τείνουν να διασπαστούν, όταν έχουν στη διάθεσή τους επαρκή χρόνο. Για παράδειγμα, σε ένα γαλάκτωμα, εάν τα διεσπαρμένα σταγονίδια αποτελούνται από το λιγότερο πυκνό υγρό, αυτά τα σταγονίδια όχι μόνο τείνουν να συναντήσουν το ένα από το άλλο ως αποτέλεσμα συγκρούσεων και να συγχωνευτούν για να σχηματίσουν μεγαλύτερα σταγονίδια, αλλά σε ένα βαρυτικό πεδίο όπως αυτό που υπάρχει στην επιφάνεια της Γης, θα τείνουν να μετακινηθούν στην κορυφή του συστήματος, διαχωριζόμενο τελικά τελείως ως μια μικρότερης πυκνότητας συνεχής φάση πάνω από μια βαρύτερη συνεχή υγρή φάση. Λόγω του μικρού μεγέθους των κolloειδών σωματιδίων, έχουν μεγάλη αναλογία επιφάνειας-προς-όγκο και επομένως οι ιδιότητές τους τείνουν να κυριαρχούνται από επιφανειακά φαινόμενα.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο ορισμός που δίνεται για τα κolloειδή είναι κάπως αυθαίρετος και αυτό μπορεί να αποθαρρύνει κάποιες απόπειρες γενίκευσης για αυτά τα συστήματα. Για παράδειγμα, το κατώτερο όριο μεγέθους περιλαμβάνει πολλές πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες, πολλά από τα οποία σχηματίζουν πραγματικά, σταθερά διαλύματα, με τυχαία αλλά ομοιόμορφη ανάμιξη σε μοριακή κλίμακα, και επομένως δεν είναι θερμοδυναμικά ασταθείς. Αυτοί οι τύποι διασπορών μερικές φορές αναφέρονται ως "λυόφιλα" ή "υδρόφιλα" κolloειδή. Ιδιαίτερα στα τρόφιμα, το ανώτερο όριο μεγέθους είναι επίσης ασαφές. Για παράδειγμα, στο νωπό γάλα, τα περισσότερα σφαιρίδια λίπους έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 1 μ (βλ. **Εικόνα 3.2**), ενώ πολλά βρίσκονται επίσης κάτω από αυτό το αυθαίρετο όριο.



Εικόνα 3.2 Μικρογραφία σφαιριδίων λίπους φυσικού γάλακτος που έχουν κροκιδωθεί με ψυχρή συγκόλληση. Σημειώστε ότι αυτά τα μεμονωμένα σφαιρίδια έχουν συσσωματωθεί, αλλά δεν έχουν συγχωνευθεί, οπότε δεν υπήρξε μείωση του ολικού εμβαδού επιφανείας, και τα σφαιρίδια θα μπορούσαν πρακτικά να διασπαρθούν ξανά με ανάδευση ή άλλη δαπάνη ενέργειας. (Αναπαγωγή από H. Mulder and P. Walstra, *The Milk Fat Globule*. Farnham Royal, Bucks, England: Commonwealth Agricultural Bureaux, 1974.)

Οι ακόλουθοι ορισμοί είναι χρήσιμοι στη μελέτη κολλοειδών τροφίμων:

- **γαλάκτωμα:** μια κολλοειδής διασπορά διακριτών σταγονιδίων ενός υγρού στη συνεχή φάση ενός άλλου υγρού.
- **αφρός:** μια κολλοειδής διασπορά φυσαλίδων αερίου σε μια συνεχή υγρή φάση.
- **αεροζόλ:** μια κολλοειδής διασπορά είτε στερεών σωματιδίων ή υγρών σταγονιδίων σε ένα αέριο.
- **λυόφιλα κολλοειδή:** κολλοειδή συστήματα στα οποία η διεσπαρμένη φάση έχει υψηλή συγγένεια με τη συνεχή φάση και σχηματίζει ένα πραγματικό διάλυμα. Αν η συνεχής φάση είναι το νερό, αυτός ο τύπος διασποράς ονομάζεται "υδρόφιλος".
- **λυόφοβο κολλοειδές:** κολλοειδής διασπορά στην οποία η διεσπαρμένη φάση έχει μικρή ή καμία συγγένεια με τη συνεχή φάση. Εάν η συνεχής φάση είναι το νερό, αυτός ο τύπος συστήματος αναφέρεται ως "υδρόφοβος".
- **κροκίδωση:** η συσσώρευση μικρών σωματιδίων σε συσσωματώματα, που ονομάζονται κροκιδώματα, χωρίς τη συγχώνευση των μεμονωμένων σωματιδίων σε μεγαλύτερα σωματίδια. Στην κροκίδωση, δεν συμβαίνει μείωση του εμβαδού της επιφάνειας, αν και μερικές θέσεις της επιφάνειας μπορεί να είναι μπλοκαρισμένες λόγω επαφής τους με άλλα σωματίδια.
- **συνένωση:** η διαδικασία με την οποία δύο ή περισσότερα μικρά σωματίδια συγχωνεύονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν ένα μεγαλύτερο σωματίδιο. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό αυτής της διαδικασίας είναι ότι το εμβαδό της επιφάνειας μειώνεται. Στη συνένωση, όλα όσα χαρακτηρίζουν τα μικρότερα σωματίδια χάνονται.
- **θρόμβωση:** μια συσσωμάτωση στην οποία οι αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι στην τάξη μεγέθους των ατομικών διαστάσεων. Οι δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων που έχουν υποστεί θρόμβωση είναι ισχυρές και η θρόμβωση είναι συχνά μη αντιστρεπτή.
- **πέψη:** η επαναδιασπορά των σωματιδίων που έχουν υποστεί θρόμβωση, στις περιπτώσεις εκείνες όπου αυτό είναι δυνατόν.
- **πηκτή:** μια συνεχής φάση διασυνδεδεμένων σωματιδίων και/ή μακρομορίων αναμεμιγμένων με μια συνεχή υγρή φάση. Συνήθως έχει μια μαλακή και ελαστική συνοχή, αλλά παρουσιάζει ελαστική συμπεριφορά που προσομοιάζει στερεό. δηλαδή, με την εφαρμογή μιας μικρής τάσης παραμορφώνεται ανακτήσιμα.
- **γαλακτωματοποιητικός παράγοντας ή γαλακτωματοποιητής:** ένα υλικό το οποίο μπορεί να προστεθεί σε ένα γαλάκτωμα, και εμποδίζει την κροκίδωση των σωματιδίων του γαλακτώματος καθιστώντας συνεπώς το γαλάκτωμα πιο σταθερό.

- **μονοδιασπορά κολλοειδούς:** μια κολλοειδής διασπορά στην οποία όλα τα σωματίδια έχουν το ίδιο μέγεθος και σχήμα.
- **πολυδιασπορά κολλοειδούς:** μια κολλοειδής διασπορά στην οποία υπάρχει μια κατανομή διαφορετικών μεγεθών ή σχημάτων των σωματιδίων

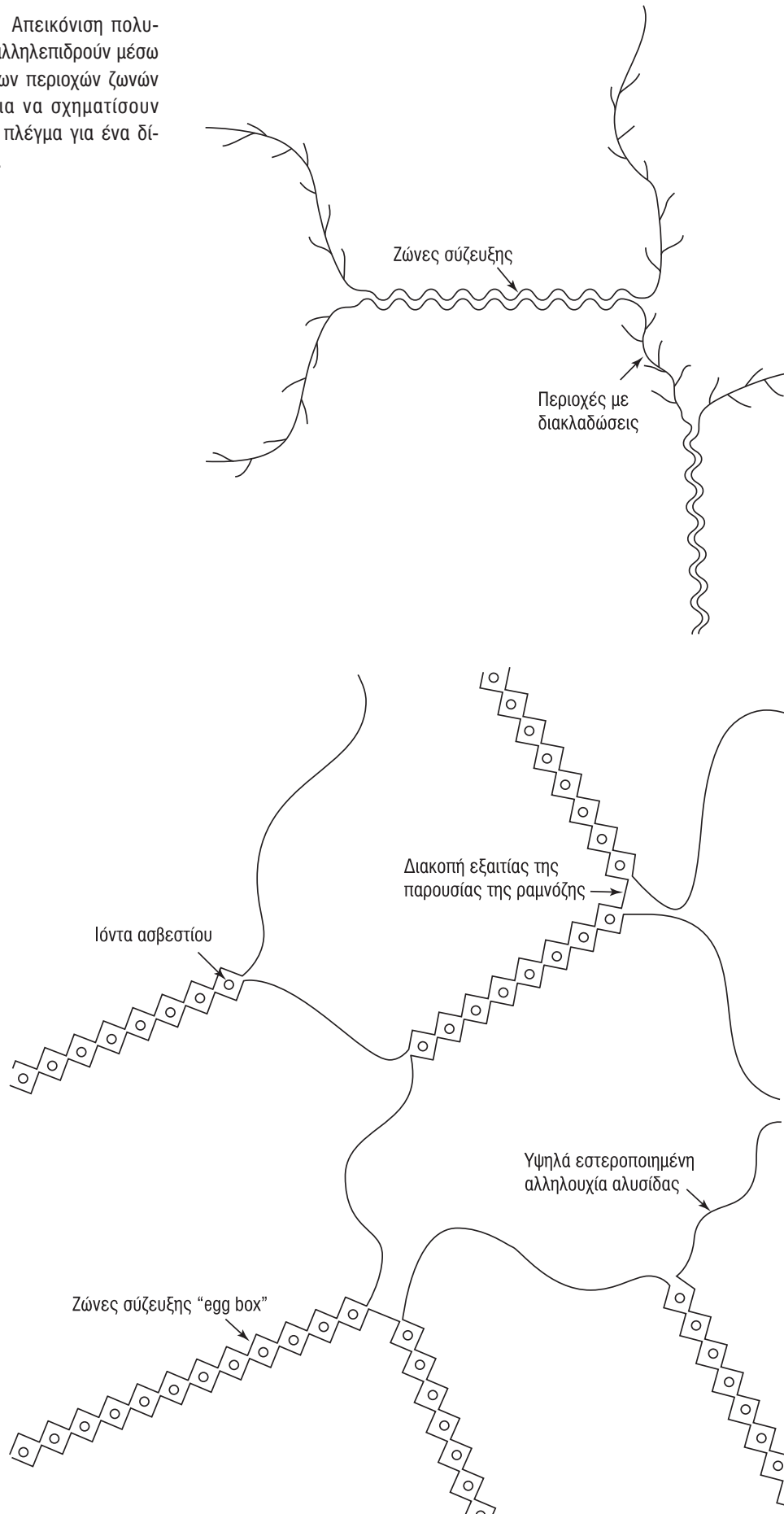
Πηκτές

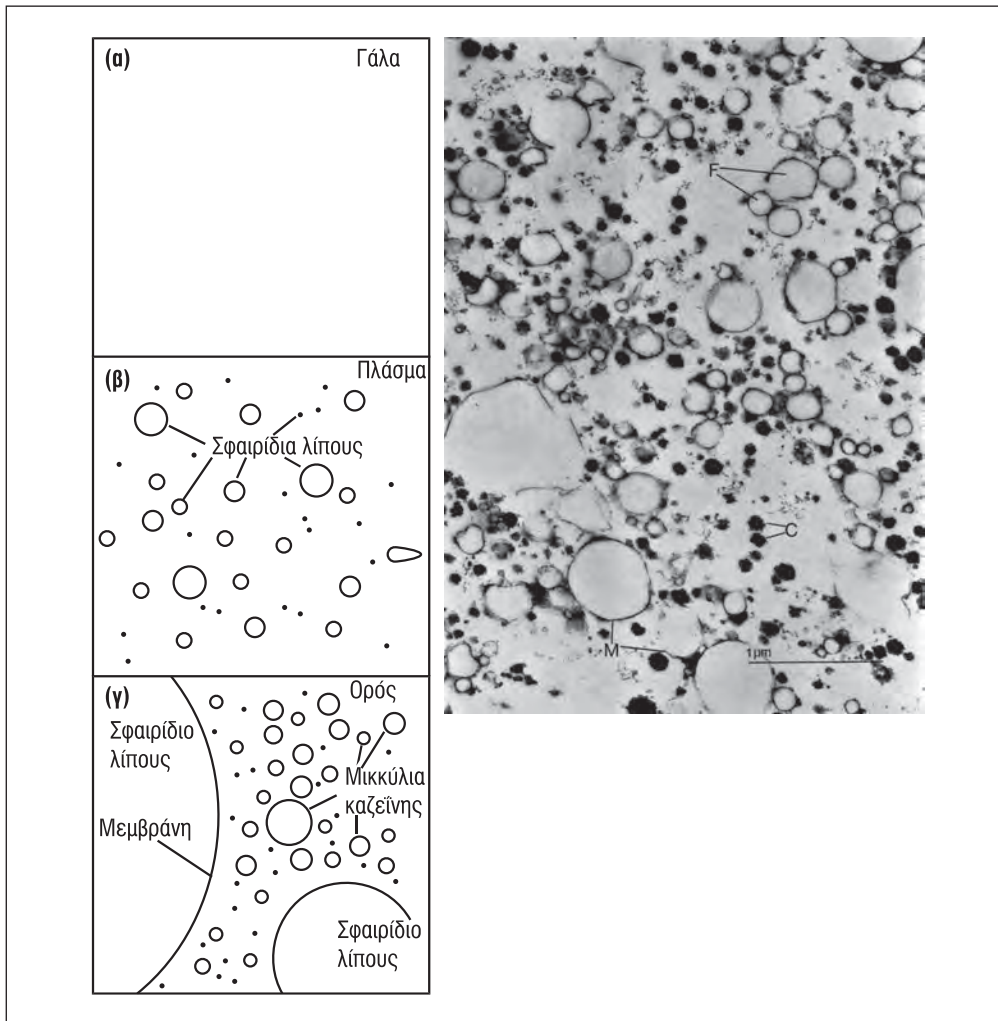
Λόγω της σημασίας τους για τα τρόφιμα, οι πηκτές αξίζουν ιδιαίτερη αναφορά στα πλαίσια της επιστήμης των κολλοειδών. Οι πηκτές είναι στερεά συστήματα "τύπου ζελέ", γενικά κολλοειδή σε ένα από τα συστατικά τους, που παραμορφώνονται ελαστικά και εμφανίζουν ιδιότητες που προσομοιάζουν στερεό, παρόλο που αποτελούνται κυρίως από νερό ή κάποιο άλλο υγρό. Συνήθως αποτελούνται από ένα ευρέως εμπεπλεγμένο ή σταυροσυνδεδεμένο δίκτυο πολυμερούς που σχηματίζει μια ανοιχτή δομή ή υπόστρωμα, με μια συνεχή υγρή φάση να αλληλοδιαπερνά και να καταλαμβάνει τους χώρους μεταξύ των μορίων του πολυμερούς. Η δομή του πολυμερούς μπορεί να θεωρηθεί ως μια δεύτερη, συνεχής στερεή φάση, επειδή εκτείνεται σε όλη την πηκτική, αλλά φυσικά δεν είναι αληθινά μια "φάση" με την πραγματική έννοια του όρου. Τέτοια συστήματα αντιμετωπίζονται γενικά ως κολλοειδή εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους των μορίων του πολυμερούς. Γενικά, τα πολυμερή που συνιστούν το πλέγμα είναι παρόντα σε μια χαμηλή συνολική συγκέντρωση, συχνά τόσο μικρή όσο λίγα επί τοις εκατό κατά βάρος, αλλά οι αλληλεπιδράσεις τους με την υγρή φάση είναι επαρκείς για να αποφευχθεί η αποστράγγισή του ή η υποβολή του σε οποιαδήποτε μορφή φαινόμενης ροής. Μελέτες πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) τέτοιων πηκτών δείχνουν ότι τα μόρια του νερού παρουσιάζουν συμπεριφορά χαλάρωσης όπως αυτή του νερού σε ένα υγρό διάλυμα παρά σε ένα στερεό πλέγμα. Δεν μπορούν όλα τα πολυμερή να σχηματίσουν τέτοια πλέγματα. Γενικά, τα πολυμερή με πηκτωματοποιητική ικανότητα έχουν περιοχές της αλληλουχίας τους που συνδέονται με άλλες αλυσίδες σε **ζώνες σύζευξης** (junction zones), αλλά αυτές οι αλληλουχίες εναλλάσσονται με άλλα μέρη της αλυσίδας που δεν μπορούν να συνδεθούν ή δεν έχουν συνδεθεί. Χωρίς αυτόν τον εναλλασσόμενο χαρακτήρα, οι αλυσίδες θα αυτοσυνδέονταν μέχρι του σημείου να καταβυθιστούν ως κρύσταλλοι, ή πιθανότερα, ως άμορφο στερεό. Οι μη συνδεδεμένες αλληλουχίες επιτρέπουν στις αλυσίδες να παρεκκλίνουν σε άλλες, τυχαίες κατευθύνσεις, δημιουργώντας τη δομή της πηκτής. Οι ζώνες σύζευξης μπορούν να αποτελούνται από περιοχές χωρίς διακλαδώσεις πλευρικών αλυσίδων όπως το παράδειγμα στο πάνω μέρος της **Εικόνας 3.3**, ή περιοχές που συνδέονται μεταξύ τους με ιόντα τα οποία αλληλεπιδρούν ισχυρά με φορτισμένες ομάδες και στις δύο αλυσίδες, όπως φαίνεται στο κάτω μέρος του σχήματος, και που συμβαίνει στα αλγινικά άλατα και στην πηκτίνη (κεφάλαιο 4). Μια σειρά από άλλα πολυμερή τροφίμων, και ιδιαίτερα οι πολυσακχαρίτες, μπορούν να σχηματίσουν πηκτές. Εδώ περιλαμβάνεται η μεθυλοκυτταρίνη, το άγαρ, η ζελλάνη, το κόμμι χαρουπιού και το κρησ. Επιπλέον, το πρωτεϊνικό κολλαγόνο του ζωικού συνδετικού ιστού χρησιμοποιείται ευρέως σε τρόφιμα για σχηματισμό πηκτής όπως και οι μετουσιωμένες πρωτεΐνες σόγιας στο tofu.

Γαλακτώματα

Οι διασπορές είναι πολύ συνήθεις στα τρόφιμα, και τα γαλακτώματα διαδραματίζουν έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο. Κανένα από αυτά τα συστήματα δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερό, αλλά η σταθερότητα για τον χρόνο ζωής ενός συστήματος είναι ένα ιδιαίτερο πρόβλημα στην περίπτωση υγρών γαλακτωμάτων λόγω της ρευστότητας των συνεχών τους φάσεων. Οι τυχαίες κινήσεις Brown των διεσπαρμένων σωματιδίων σε αυτό το συνεχές ρευστό μέσο τους επιτρέπει να συναντήσει το ένα το άλλο ταχύτερα, προωθώντας το σχηματισμό κροκιδωμάτων. Στην περίπτωση γαλακτωμάτων υγρού σε υγρό, η ρευστότητα των διεσπαρμένων σταγονιδίων επίσης προωθεί τη συνένωσή τους σε μεγαλύτερα σταγονίδια μόλις συναντήσουν το ένα το άλλο. Για το λόγο αυτό, τα γαλακτώματα τροφίμων απαιτούν συχνά την προσθήκη διάφορων γαλακτωματοποιητών για την σταθεροποίηση του συστήματος. Αυτά τα πρόσθετα μπορούν να λειτουργήσουν με διάφορους τρόπους, όπως με το να αυξήσουν το ιξώδες του συνεχούς μέσου για να επιβραδυνθούν οι κινήσεις των διεσπαρμένων σταγονιδίων, με το να προσροφηθούν στις διεπιφάνειες μεταξύ των φάσε-

Εικόνα 3.3 Απεικόνιση πολυμερών που αλληλεπιδρούν μέσω περιορισμένων περιοχών ζωνών σύζευξης για να σχηματίσουν ένα ανοιχτό πλέγμα για ένα δίκτυο πηκτής.





Εικόνα 3.4 Αριστερά είναι η σχηματική αναπαράσταση του γάλακτος σε τρεις διαφορετικές κλίμακες μεγέθους προκειμένου να απεικονιστεί το σχετικό μέγεθος των συστατικών. (α) έχει μεγεθυνθεί $\times 5$, (β) έχει μεγεθυνθεί $\times 500$, (γ) έχει μεγεθυνθεί $\times 50.000$. Στα δεξιά είναι μια πραγματική ηλεκτρονική μικρογραφία μερικής ομογενοποιημένου γάλακτος. Το F δείχνει παραδείγματα αδιάσπαστων σφαιριδίων λίπους, το M δείχνει παραδείγματα μεμβρανών σφαιρικού λίπους και το C υποδεικνύει παραδείγματα των λεγόμενων μικκυλίων καζεΐνης. Η μερικώς δυσδιάκριτη κλίμακα κάτω δεξιά υποδεικνύει το 1 μ . (Το σχήμα στην αριστερή πλευρά έχει ξανασχεδιαστεί από ένα Σχήμα στο P. Walstra and R. Jenness, *Dairy Chemistry and Physics*. New York: Wiley-Interscience, 1984, και το σχήμα στα δεξιά αναπαράγεται με άδεια από H. Mulder and P. Walstra, *The Milk Fat Globule*, Farnham Royal, Bucks, England: Commonwealth Agricultural Bureaux, 1974).

ων για να τις σταθεροποιήσουν θερμοδυναμικά ή με το να δράσουν ως επικάλυψη ώστε μηχανικά να παρεμποδίζουν τη συνένωση όταν τα σταγονίδια συναντήσουν το ένα το άλλο.

Πολλά γαλακτώματα τροφίμων έχουν πολύ σύνθετες δομές στη μεσοσκοπική (nm) κλίμακα. Το γάλα είναι ένα πρωταρχικό παράδειγμα, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.4**, με διαλυτές πρωτεΐνες ορού γάλακτος μεγέθους της τάξης των νανομέτρων, «μικκύλια» καζεΐνης τάξης μεγέθους από 0,01 έως 0,3 μ , και διεσπαρμένα σφαιρίδια λίπους που κυμαίνονται σε μέγεθος από 0,1 μ έως $\sim 9 \mu$. Άλλα παραδείγματα περιλαμβάνουν το παγωτό, το οποίο είναι ένας κατεψυγμένος αφρός πολλών συστατικών, τη μαγιονέζα, ένα γαλάκτωμα ελαίου σε νερό (o/w) το οποίο παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας τον γαλακτωματοποιητή λεκιθίνη από τους κρόκους του αυγού για να σταθεροποιήσει τη διασπορά του ελαίου στο νερό είτε του ξιδιού είτε του χυμού λεμονιού, και η σάλτσα Biarnaise, η οποία είναι ένα παρόμοιο αρωματισμένο με εστραγκόν και κρεμμύδια shallot γαλάκτωμα ελαίου σε νερό από διαυγασμένο βούτυρο σε ξίδι, σταθεροποιημένο και πάλι από τη λεκιθίνη των κρόκων αυγού. Ένα αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό όλων αυτών των συστημάτων είναι ότι, επειδή περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό από μικρά διακριτά σωματίδια διεσπαρμένα σε μια συνεχή φάση διαφορετικού χαρακτήρα, η συμπεριφορά τους κυριαρχείται από το μεγάλο εμβαδό επιφάνειας μεταξύ αυτών

των δύο φάσεων, επειδή κάθε σωματίδιο έχει επιφάνεια ενός τύπου σε επαφή με τη συνεχή φάση του αντίθετου τύπου.

Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΕΜΒΑΔΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Για ένα μικρό σωματίδιο, όσο το μέγεθος του σωματιδίου μειώνεται, η επιφάνεια του σωματιδίου γίνεται ολοένα και πιο σημαντική, έτσι ώστε οι επιφανειακές ιδιότητες και τα επιφανειακά φαινόμενα να γίνονται πιο κυρίαρχα. Αυτό μπορεί να απεικονισθεί εξετάζοντας το εμβαδόν επιφανείας ανά μονάδα όγκου για σφαιρικά σωματίδια. Για μια σφαίρα, το εμβαδό της επιφάνειας A , δίνεται από

$$A_s = 4\pi r^2 \quad (3.1)$$

και ο όγκος δίνεται από

$$V_s = 4/3\pi r^3 \quad (3.2)$$

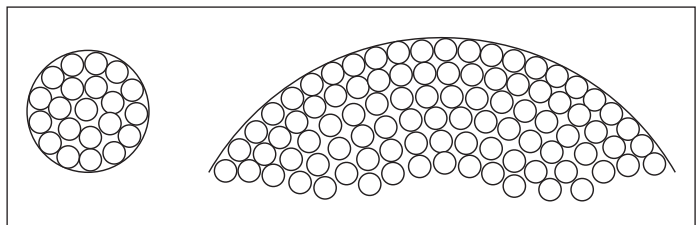
έτσι ώστε το εμβαδόν επιφανείας ανά μονάδα όγκου να είναι

$$A_s/V_s = 4\pi r^2 / (4/3\pi r^3) = 3/r \quad (3.3)$$

Όπως φαίνεται από αυτόν τον τύπο, καθώς το σωματίδιο γίνεται μικρότερο, το εμβαδό επιφάνειας ανά μονάδα όγκου αυξάνεται, τείνοντας στο ∞ όσο το r τείνει στο μηδέν. Σε μικρά σωματίδια, όλα τα μόρια μπορεί να είναι επιφανειακά μόρια ή να διαταράσσονται σημαντικά από την παρουσία της επιφάνειας, ενώ σε μεγάλα σωματίδια, τα περισσότερα από τα μόρια είναι βαθιά στο εσωτερικό και βιώνουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις μόνο με όμοια μόρια (Εικόνα 3.5).

Με απλά γεωμετρικά επιχειρήματα μπορεί εύκολα να αποδειχθεί ότι, όταν δύο σφαιρικά σταγονίδια του ίδιου μεγέθους συγχωνεύονται σε ένα μεγαλύτερο σταγονίδιο, το συνολικό συλλογικό εμβαδό επιφάνειας τους μειώνεται κατά περίπου 21%. Επειδή η θερμοδυναμικά μη ευνοϊκή ελεύθερη ενέργεια των συστημάτων διασποράς μπορεί να εκφραστεί ως ένας μη ευνοϊκός όρος ελεύθερης ενέργειας επιφάνειας, η μείωση του εμβαδού επιφανείας (π.χ. με τη συνένωση) μειώνει αυτή τη μη ευνοϊκή ελεύθερη ενέργεια, οδηγώντας το γαλάκτωμα σε αυθόρμητο διαχωρισμό.

Αυτή η αυξανόμενη σημασία της επιφάνειας των σωματιδίων όσο το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται είναι υπεύθυνη για τον κίνδυνο που δημιουργεί η σκόνη σε εγκαταστάσεις όπως τα σιλό σιτηρών. Όσοι είναι από τις κεντροδυτικές περιοχές των Η.Π.Α. (Midwest) είναι πιθανότατα ενήμεροι ότι σε ορισμένες περιπτώσεις σε αυτές τις εγκαταστάσεις έγιναν εκρήξεις σαν να τους είχαν βάλει δυναμίτη. Ο λόγος για αυτές τις τραγωδίες είναι ότι είναι συχνά γεμάτα από σωματίδια σκόνης που αποτελούνται κυρίως από εύφλεκτους υδατάνθρακες (άμυλο). Η σκόνη φεύγει από τους κόκκους καθώς τα σιλό γεμίζονται, και αυτά τα μικρά σωματίδια περιέχουν μεγάλες ποσότητες ενέργειας ανά μάζα (διότι, όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο, το άμυλο είναι ο κύριος τρόπος μακροπρόθεσμης αποθήκευσης χημικής ενέργειας στα φυτά). Για ένα πολύ μικρό σωματίδιο, ένα μεγάλο μέρος αυτών των μορίων αμύλου είναι στην επιφάνεια και εκτίθενται σε οξειδωτικό, έτσι ώστε ένας σπινθήρας να μπορεί να ξεπεράσει το φράγμα ενεργοποίησης της οξειδωτικής των υδατανθράκων, απελευθερώνοντας την ενέργεια της καύσης και άρα έτσι να προωθεί την ανάφλεξη γειτονικών σωματιδίων σκόνης και ούτω καθεξής όπως σε μια κλασική αλυσιδωτή αντί-



Εικόνα 3.5 Σε ένα μικρό σωματίδιο ή σταγονίδιο, σχεδόν όλα τα μόρια που το αποτελούν βρίσκονται πάνω ή κοντά στην επιφάνεια, ενώ σε ένα μεγαλύτερο, πολλά μόρια στο εσωτερικό επηρεάζονται λιγότερο από την επιφάνεια.

δραση. Δεδομένης αυτής της καίριας σημασίας των επιφανειών για πολύ μικρά σωματίδια, η θερμοδυναμική των επιφανειών είναι σαφώς σημαντική για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των κolloειδών διασπορών. Με τέτοια μικρά σωματίδια διεσπαρμένα σε ένα συνεχές μέσο, υπάρχει ένα τεράστιο ποσό συνολικού εμβαδού επιφανείας μεταξύ των δύο φάσεων. Επομένως, θα κάνουμε μια σύντομη επισκόπηση της θερμοδυναμικής των διεπιφανειών προκειμένου να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά των κolloειδών διασπορών.

Η ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Τα μόρια ενός υγρού βιώνουν μια συνεκτική, ελκτική δύναμη μεταξύ τους που τα κρατά συνδεδεμένα μεταξύ τους και υπερισχύει της τάσης τους να φύγουν ως μόρια ατμού με το σχετικό κέρδος στην εντροπία μεταφοράς. Στον κύριο όγκο μιας τέτοιας συμπυκνωμένης υγρής φάσης τα μόρια περιβάλλονται από αυτές τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις από όλες τις κατευθύνσεις, ενώ αυτά στην επιφάνεια του υγρού βιώνουν τέτοιες ελκτικές αλληλεπιδράσεις μόνο από την κατεύθυνση του κύριου όγκου, με κατεύθυνση προς τα "κάτω", προς το εσωτερικό του υγρού, επειδή δεν υπάρχουν γειτονικά μόρια στην κατεύθυνση της αέριας φάσης (Σχήμα 3.6). Αυτή η μη ισορροπία των ελκτικών δυνάμεων τείνει να τραβήξει τα επιφανειακά μόρια κάτω στο εσωτερικό του κυρίου όγκου της φάσης, τείνοντας έτσι σε συστολή του όγκου του υγρού και ειδικότερα της επιφάνειας. Οι μη ισορροπημένες δυνάμεις αυξάνουν την εσωτερική πίεση, και η συστολή σταματά όταν η αυξανόμενη πίεση που ευνοεί την επέκταση ισορροπεί τις ελκτικές δυνάμεις που ευνοούν τη συστολή. Αυτή η διαδικασία παράγει μια επιφανειακή τάση, που ορίζεται ως η προκύπτουσα δύναμη που δρα σε ορθή γωνία προς την επιφάνεια και κατευθύνεται προς το εσωτερικό.

Σχήμα 3.6. Σε μια διεπιφάνεια κενού / υγρού τα μόρια στο ανώτερο στρώμα του υγρού δεν αισθάνονται τις συνεκτικές δυνάμεις σύνδεσης των υγρών από πάνω τους, όπου υπάρχουν λίγα ή καθόλου μόρια, με αποτέλεσμα να κατευθύνονται προς τα κάτω προς στον κύριο όγκο, δημιουργώντας μια επιφανειακή τάση και μια τάση συστολής του όγκου.

Αυτή η ποιοτική εικόνα της επιφανειακής τάσης δεν ισχύει μόνο για το όριο ενός υγρού με το κενό / ατμό, αλλά και για οποιοσδήποτε δύο φάσεις σε επαφή. Για παράδειγμα, αν δύο μη αναμίξιμα υγρά είναι σε επαφή, τα μόρια κάθε φάσης βιώνουν ισχυρότερες ή ευνοϊκότερες αλληλεπιδράσεις με το δικό τους είδος μορίων παρά με εκείνο της άλλης φάσης και έτσι κατευθύνονται προς το εσωτερικό. Στην αντίθετη περίπτωση, τα δύο υγρά θα μπορούσαν ελεύθερα να αναμιχθούν και να σχηματίσουν ένα διάλυμα. Επομένως, η επιφάνεια μιας φάσης που είναι σε επαφή με μια άλλη φάση σχετίζεται με έναν μη ευνοϊκό όρο ελεύθερης ενέργειας που απορρέει από την τάση των μορίων της κάθε φάσης να προτιμούν να κατευθύνονται προς το εσωτερικό αυτής της φάσης. Η επιφανειακή τάση γ μπορεί να οριστεί ως προς το έργο που συνδέεται με την αύξηση του διεπιφανειακού εμβαδού επιφανείας A , μεταξύ δύο τέτοιων φάσεων,

$$dw = \gamma dA \quad (3.4)$$

Από τον ορισμό αυτό, βλέπουμε ότι η αύξηση του εμβαδού επιφανείας μεταξύ δύο φάσεων απαιτεί έργο και είναι μια μη ευνοϊκή διαδικασία.

Για σταθερή θερμοκρασία και πίεση, το γ μπορεί να δοθεί μέσω της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs

$$(3.5)$$

Οι μονάδες της γ , όπως φαίνεται από αυτές τις εξισώσεις, είναι $J/m^2 = N \cdot m / m^2 = N \cdot m^{-1}$. Ο Πίνακας 3.2 παρουσιάζει μερικά παραδείγματα διεπιφανειακών τάσεων.

Πίνακας 3.2. Επιφανειακή τάση γ_0 έναντι του αέρα και διεπιφανειακή τάση γ_i έναντι του νερού για ορισμένα υγρά στους $20^\circ C$ σε $N \cdot m^{-1}$

Υγρό	γ_0	γ_i
νερό	$7,28 \times 10^{-4}$	-
βενζόλιο	$2,89 \times 10^{-2}$	$3,50 \times 10^{-2}$