

بررسی اثر pH، دما و قدرت یونی بر پایداری سوسپانسیون های کلوئیدی

(مطالعه موردی دوغ)

مجتبی دهقان دهنوی^۱، محمد جواد وریدی^{۲*}، مهدی وریدی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه فردوسی مشهد

^۲ دانشیار و ^۳ استادیار دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

دوغ یکی از محصولات بومی ایران است که در بین نوشیدنی های مرسوم جایگاهی ویژه دارد. امروزه حجم تولیدات صنعتی این محصول به میزان زیادی افزایش یافته است این فرآورده عضو مجموعه نوشیدنی های لبنی اسیدی است. دوغ یا در کل نوشیدنی ماستی را می توان دسته ای از ماست همزده با ویسکوزیته پائین به حساب آورد. یکی از عمده ترین عیوب این فرآورده، ناپایداری و در ادامه، دوفاز شدن آن است. با توجه به ماهیت پروتئینی این فرآورده، بررسی عوامل موثر بر پایداری پروتئین ها از اهمیت خاصی برخوردار است. از جمله این عوامل می توان به قدرت یونی، حرارت و pH نهایی اشاره کرد. این عوامل با تاثیر بر بارهای سطحی و تشکیل پیوندهای جدید، در نهایت بر ساختار و پایداری پروتئین موثر هستند. افزودن هیدروکلوئیدها از جمله روش های جلوگیری از دوفاز شدن در فرآورده های لبنی تخمیری است. هیدروکلوئیدها با افزایش ویسکوزیته دوغ یا ایجاد دافعه فضایی بین ذرات کلوئیدی، سبب پایداری نوشیدنی تخمیری می شوند. با این حال، استفاده از هیدروکلوئیدها در مواردی، بر طعم و احساس دهانی تاثیر نامطلوب داشته و پذیرش نوشیدنی را کاهش می دهد. لذا اصلاح فرآیند تولید این فرآورده جهت رسیدن به بیشترین پایداری، در اولویت قرار دارد.

کلمات کلیدی: دوغ، pH، حرارت، قدرت یونی و ویسکوزیته



۱- مقدمه

نوشیدنی‌های لبنی شامل دسته‌ای وسیع از نوشیدنی هاست که به طور گسترده تولید و مصرف می‌شوند. یکی از مهمترین گروه از این نوشیدنی‌ها، نوشیدنی‌های لبنی اسیدی هستند (دو و همکاران، ۲۰۰۷؛ کیانی و همکاران، ۲۰۱۰). این نوشیدنی‌ها در انواع مختلف مانند نوشیدنی‌های ماست، نوشیدنی‌های بر پایه آب پنیر، شیر سویا و شیر آلبومیو وجود دارند و pH این نوشیدنی‌ها در محدوده ۳/۴ تا ۴/۶ قرار دارد (صدقدار و همکاران، ۲۰۱۲؛ ناکامورا و همکاران، ۲۰۰۶). نوشیدنی‌های تخمیری شیر یکی از مهمترین گروه‌ها از این نوع نوشیدنی هاست. این نوشیدنی‌ها دارای تنوع فراوان در ترکیب شیمیایی و ویژگی‌های رئولوژیکی هستند (تمیم، ۲۰۰۶).

دوغ یکی از فرآورده‌های مغذی و بومی ایران است که از رقیق کردن ماست با آب آشامیدنی، آب معدنی، آب پنیر تخمیر شده و یا دوغ کره به دست می‌آید. این محصول به عنوان یک نوشیدنی سالم و مفید که تامین کننده یک چهارم کلسیم مورد نیاز بدن و حاوی ویتامین‌های گروه B است در سلامت و استحکام استخوان و دندان‌ها موثر می‌باشد؛ به همین دلیل تولید صنعتی آن در سال‌های اخیر سیر صعودی داشته است که بنابر آمار منتشر شده، تولید سالیانه آن در ایران بیش از ۱۲۰۰۰۰ تن برآورد شده است (آمارنامه کشاورزی، ۲۰۰۶؛ میرچولی برازق و صداقت، ۱۳۸۹ و فروغی نیا، ۱۳۸۸).

این فرآورده به عنوان سوسپانسیون پروتئینی شناخته می‌شود و مهمترین مشکل کیفی آن، دو فاز شدن طی زمان نگهداری است (حدود ۵۵-۵۰ درصد جداسازی فازی طی یک ماه) که از لحاظ ظاهری و دیداری شکلی نامطلوب و غیر یکنواخت دارد (آذری کیا و عباسی، ۲۰۱۰؛ وو و همکاران، ۲۰۱۳). به همین دلیل مصرف کنندگان به رغم مزیت‌های بالقوه آن، تمایل چندانی به خرید و مصرف آن نشان نمی‌دهند. بنابراین، تولیدکنندگان با مشکل فروش و عدم تمایل در بازار مواجه هستند. هیدروکلوئیدها به عنوان پایدارکننده به این فرآورده افزوده می‌شوند اما به دلیل اثرات منفی بر طعم، چندان مورد استقبال قرار نگرفته است.

در این مقاله سعی شده است تا اثرات سه عامل pH، حرارت و قدرت یونی بر پایداری دوغ و پروتئین‌های اصلی آن مورد بررسی قرار گیرد تا بتوان با شناخت بیشتر این اثرات، پایداری این فرآورده را بدون افزودن پایدارکننده بهبود بخشید.

۲- مکانیسم دوفاز شدن

کازئین به مقدار ۲/۵ درصد در شیر گاو وجود دارد و ۷۸ درصد بخش نیتروژنی آن را شامل می‌گردد. این پروتئین، پروتئین اصلی و ساختاری ژل‌های حاصله از عمل رنت و اسید می‌باشد. حدود ۹۵ درصد کازئین در شیر به شکل ذرات کلوئیدی بزرگ که به عنوان میسل شناخته می‌شوند، وجود دارد. بر پایه ماده خشک، میسل‌های کازئین حاوی حدود ۹۴ درصد پروتئین و ۶ درصد انواع با وزن مولکولی کم که به فسفات کلسیم کلوئیدی معروف است و از کلسیم، منیزیم، فسفات، سیترات تشکیل شده است، می‌باشند (میرزاآقابتبار، ۱۳۸۹). ساختار کازئین، ناهمگن و از ۴ نوع اصلی α_{s1} ، α_{s2} ، β و κ تشکیل شده است (کارلسون و همکاران، ۲۰۰۷). میسل‌های کوچک کازئین (حاوی مونومرهای کلسیم) با پل‌های فسفات کلسیم بهم متصل بوده و به صورت یک توپ بزرگ فوتبال در می‌آید. حدود ۲/۵ گرم آب به هر گرم کازئین متصل می‌گردد؛ لذا دارای ویسکوزیته بالایی هستند. این چنین ظرفیت متصل نمودن آب، خواص عملکردی مناسبی را به کازئین می‌دهد. کازئین در شیر به صورت محلول کلوئیدی فسفو کازئینات کلسیم است.

به علت ماهیت پیچیده مولکول‌های کازئین و میسل‌های مربوطه، پایداری کلوئیدی این پروتئین وابسته به عوامل بسیاری است. پایداری کازئین به دو صورت داخل و خارج میسلی طبقه بندی می‌گردد و ایجاد ژل‌های اسیدی و رنت مربوط به ناپایداری کلوئیدی کازئین به صورت خارج میسلی است (کریم، ۱۳۷۴). کلسیم فسفات کلوئیدی عامل پایداری داخل میسلی کازئین بوده و این دو نوع پایداری بوسیله عوامل متعددی تغییر پذیر است.

طی فرآیند تولید ماست، کاهش pH موجب تغییر محیط اطراف میسل‌های کازئین به دو حالت خواهد شد. حالت اول این است که در فاز اولیه اسیدی کردن هیدروکسی فسفات کلسیم کلوئیدی موجود در شیر حل شده و همچنین تمام یون‌های کلسیم نیز (البته در pH کمی پائین تر) آزاد می‌شوند. با کاهش pH شیر، فسفات کلسیم کلوئیدی حل می‌شود و در pH برابر ۴/۹ کاملاً محلول است. همچنانکه غلظت CCP^۱ کاهش می‌یابد ویژگی‌های میسل تغییر می‌یابد اما آنها حتی پس از حذف ۷۰ درصد از CCP تا حدی ساختمانشان را حفظ می‌کنند. حذف بیشتر از ۷۰ درصد از CCP سبب متلاشی شدن میسل‌ها به ذرات کوچکتر (ریز دانه‌ها) می‌گردد (کارلسون و همکاران، ۲۰۰۷). بخشی از میسل در pH برابر ۵/۵ تجزیه شده و ذرات کوچک پروتئین مانند بتا و آلفا کازئین آزاد می‌گردند (دو و همکاران، ۲۰۰۷).

در pH کمتر از ۵/۲ ذرات رها شده تجمع می یابند. کلسیم یونیزه وارد ساختمان میسل گردیده و اتصالات قوی کلسیم را ایجاد می نماید و در فاز به نام فاز انقباضی، توده های کازئینی جدیدی شکل می گیرد که ذرات تشکیل شده بزرگتر از اندازه میسل های اولیه هستند. مرحله توده ای شدن در pH برابر ۵/۲ و مرحله نهایی انقباضی در pH برابر ۴/۵ اتفاق می افتد. حالت دوم، رسیدن pH شیر به نقطه ایزوالکتریک انواع کازئین (به طور انفرادی) و گذر از آن می باشد نقطه ایزوالکتریک اجزای کازئین به وجود یون های انواع دیگر که در محلول وجود دارند، بستگی دارد. در ادامه جهت تولید دوغ، رشته های کازئین با اعمال نیروی برشی شکسته شده و تکه های پروتئینی ایجاد می گردد (سدلمایر، ۲۰۰۴). ذرات پروتئینی ایجاد شده در اثر گسیختگی شبکه پروتئینی ماست، بزرگتر از ذرات کازئین شیر می باشد. دوغ به دلیل افزودن آب، ویسکوزیته پائین دارد؛ لذا دوفاز شدن در آن رخ می دهد (کوکسوی و کلیک، ۲۰۰۳).

برهم کنش های پروتئین-پروتئین و در نتیجه پایداری نوشیدنی های اسیدی مانند دوغ وابسته به عوامل مختلفی از جمله pH، غلظت کازئین (ماده خشک)، قدرت یونی، هموژنیزاسیون، غلظت هیدروکلوئید مورد استفاده و تیمار حرارتی در حین فرآوری می باشد (سورن جنسن و همکاران، ۲۰۱۰؛ رولین و گلاهن، ۱۹۹۴).

۲-۱- pH

pH و اسیدیته، اثرات قابل توجهی بر پایداری میسل های کازئین و پروتئین های آب پنیر و در نتیجه دوغ دارد. همه کازئین ها دارای محتوی پرولین بسیار بالا می باشند. چنین میزان بالایی از پرولین سبب مقدار بسیار کم ساختمان های مارپیچ آلفا یا صفحه بتا در کازئین ها می گردد. بنابراین کازئین ها به پروتئولیز (پیش از تغییر ماهیت یافتن) توسط اسید یا باز حساسند (میرزاآقاتبار، ۱۳۸۹). اگر به شیر مقداری اسید مانند سدیم سترات اضافه گردد، pH کاهش می یابد و در نتیجه کلسیم از ساختار کمپلکس جدا می شود. این عمل هم در اثر رشد کشت استارتر با تولید اسید لاکتیک در شیر ایجاد می گردد (دالگلیش و همکاران، ۲۰۰۴).

اسید لاکتیک به دلیل ناپایداری ساختمان میسلی کازئین در اثر تبدیل کمپلکس کلسیم / فسفات کلئیدی (در میسل) به فراکسیون کلسیم/فسفات محلول دارای اهمیت است (حبیبی نجفی و همکاران، ۱۳۸۵). کازئین در pH بالاتر از نقطه ایزوالکتریک ۴/۶-۴/۷ در شرایط قلیایی و در محیط اسیدی ضعیف بدون اینکه تجزیه شود به صورت محلول است. با حل کازئین در محیط قلیایی، کازئینات تشکیل می شود و با حل کازئین در محیط اسیدی نمک های کازئین ایجاد می شود. کازئین در مرحله اول به صورت مولکول های بزرگ آنیون و در مرحله دوم به صورت مولکول های بزرگ کاتیون در می آید (میرنظامی ضیابری، ۱۳۷۵). در هنگام تولید نوشیدنی های اسیدی، اسید لاکتیک سنتز شده بوسیله باکتری های آغازگر با کاهش pH باعث تبدیل فسفات کلسیم و سترات از شکل کلئیدی به حالت محلول می گردد. در pH = ۲/۲-۳/۰ فسفات کلسیم کلئیدی کاملاً محلول است (کارلسون و همکاران، ۲۰۰۷)؛ در چنین حالتی یون کلسیم از ساختار پروتئین خارج و یون هیدروژن جایگزین آن می شود (میرنظامی ضیابری و همکاران، ۱۳۷۵). افزایش pH، منجر به کاهش حلالیت کلسیم و فسفات و منجر به کاهش فعالیت یون کلسیم می شود. علی رغم موارد استثناء در pH پائین، جذب آب توسط کازئینات سدیم با pH افزایش می یابد. حداقل جذب آب در pH نقطه ایزوالکتریک (۴/۶) رخ می دهد (میرزاآقاتبار، ۱۳۸۹).

حلالیت پروتئین های آب پنیر با توجه به pH متفاوت است. در pH بالاتر از نقطه ایزوالکتریک، حلالیت تا ۹۵ درصد می رسد (فرشادفر، ۱۳۸۵). ۸۰ درصد ترکیبات نیتروژنی در آب پنیر در pH برابر ۶ و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد منعقد گشته و نامحلولند. اگر چه حلالیت پروتئین های آب پنیر با با حرارت دادن آب پنیر اسیدی شده (pH برابر تقریبی ۲/۵) در ۹۰ درجه سانتیگراد بهبود می یابد. پروتئین های آب پنیر کلسیم خود را با اسیدی نمودن تا حدود pH برابر ۵ از دست داده و با حرارت دادن در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد تجمع می یابند. آلفا و بتا دارای نقطه ایزوالکتریک pH برابر ۵ هستند و در این مورد نامحلول هستند (میرزاآقاتبار، ۱۳۸۹).

۲-۲- حرارت

پروتئین های آب پنیر دارای ساختار کروی با میزان بالای ساختمان های دوم و سوم بوده که به تغییر ماهیت توسط حرارت حساس هستند (استون و همکاران، ۲۰۰۲؛ میرزاآقا تبار، ۱۳۸۹). پروتئین های آب پنیر حاوی اسید آمینه های گوگرد دار هستند. لذا این پروتئین ها در اثر حرارت دادن و واکنش هایی که منجر به ایجاد اتصالات عرضی درون مولکولی و بین مولکولی



گروه های سولفیدریل می شود، رسوب خواهند کرد (کوفی و همکاران، ۲۰۰۵). پروتئین های آب پنیر دناتوره شده با میسل های کازئین پیوند برقرار کرده که در شرایط اسیدی موجب اتصال میسل های کازئین می گردند (لوسی و همکاران، ۱۹۹۸). خواص عمل کنندگی پروتئین های آب پنیر پس از حرارت دادن شیر بیشتر آشکار می شود. دناتوره شدن (تغییر ماهیت دادن) پروتئین های آب پنیر از دمای حدود ۶۰ درجه سانتیگراد شروع شده و با افزایش دما و زمان افزایش می یابد (مرتضوی، ۱۳۸۹). هنگام پاستوریزاسیون شیر فقط ۳۰-۱۰ درصد پروتئین آب پنیر دناتوره می شود. در روش UHT غیر مستقیم ۸۰-۷۰ درصد پروتئین ها دناتوره شده و میزان دناتوراسیون در شیر UHT مستقیم ۶۰-۴۰ درصد است (راینال و رمف، ۱۹۹۸). بتالاکتوگلوبولین در هنگام حرارت دادن شیر در مجاورت یون کلسیم دناتوره می شود. بتالاکتوگلوبولین در درجات حرارت زیر ۹۵ درجه سانتیگراد در برابر حرارت پایداری بیشتری نسبت به سایر پروتئین ها دارد. از نتایج دناتوره شدن پروتئین ها، کاهش حلالیت آنهاست. کاهش حلالیت پروتئین های دناتوره شده بواسطه نمایان شدن گروه های هیدروفوب (آب گریز) پنهان می باشد (میرزاآقاتبار، ۱۳۸۹). در این زمان گروه های هیدروفوبیک که در داخل پروتئین قرار داشتند در سطح قرار گرفته و با گروه های مشابه پیوند برقرار می کنند و عمل توده ای شدن اتفاق می افتد.

در دمای بالای پاستوریزاسیون پروتئین های آب پنیر با هم واکنش داده و منجر به تجمع پروتئین گردیده که باعث می شود کلسیم محلول را در برگیرد. با این حال چنین واکنش هایی پروتئین های آب پنیر را از بر هم کنش با کازئین در طول فرآیند های با دمای بالا محافظت می کند. هر چند در دمای بالاتر از ۸۰ درجه سانتیگراد با کاپاکازئین وارد واکنش می شوند (لوسی و همکاران، ۱۹۹۸). واکنش آلفا یا بتا با کازئین (اتصال پل های SS-SH)، تاحدی از پراکنده شدن میسل های کازئین جلوگیری می کند و در نتیجه، ساختمان منظمی را ایجاد و نهایتاً یک میسل پایدار را تشکیل می دهند (حبیبی نجفی و همکاران، ۱۳۸۵). اتصال بتالاکتوگلوبولین به کاپاکازئین موجب جذب بیشتر آب می گردد. البته افزایش بیش از حد دما مجدداً خاصیت جذب آب را کاهش می دهد. افزایش جذب آب موجب افزایش ویسکوزیته می گردد (قدس روحانی، ۱۳۸۵؛ فرهنودی، ۱۳۸۲).

تنظیم pH قبل از عملیات حرارتی نیز از اهمیت ویژه ای برخوردار است؛ زیرا دناتوره شدن پروتئین های آب پنیر در pH طبیعی شیر (حدود ۶/۴) با شدت بیشتری رخ می دهد (فرشادفر، ۱۳۸۵). پروتئین ها می توانند در واکنش های مبادله داخلی سولفیدریل-دی سولفید در دماهای بالا حدود ۷۵ درجه سانتیگراد در pH شیر و اما با سرعت بیشتری در pH برابر ۷/۵ و یا بالاتر از آن شرکت نمایند (میرزاآقاتبار، ۱۳۸۹). اعمال حرارت در pH اسیدی موجب دناتوراسیون پروتئین های آب پنیر می گردد

و اتصال آنها به میسل های کازئین می گردد (سینق، ۲۰۰۴)؛ به طوری که در دمای ۹۵-۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ ثانیه رسوب می کنند. نوشابه های گازدار غنی با پروتئین های آب پنیر در pH برابر ۲/۵ تا ۳/۵ با وجود شکر، اسید های آلی و امولسیفایر ها حلالیت خوبی دارند. این وضعیت در آب میوه ها نیز صادق است. به طور کلی استفاده از پروتئین های آب پنیر در pH برابر ۳/۵-۴/۵ پایداری کلوئیدی مناسبی دارند. چنانچه آب میوه های غنی شده با پروتئین های آب پنیر پاستوریزه شوند ممکن است پروتئین های آب پنیر تغییر ماهیت دهند ولی می توان با کاهش pH تا حدود ۳/۵ از بروز این پدیده جلوگیری کرد. با استفاده از این روش می توان آب پرتقال غنی شده با پروتئین آب پنیر را پاستوریزه کرد بدون آنکه مشکلات ناشی از عدم پایداری در آن بوجود آید (مفید و همکاران، ۱۳۸۹). همچنین ایبانگلو (۲۰۰۴) نشان داد که پروتئین های آب پنیر در شرایط pH اسیدی در برابر دناتوراسیون حرارتی پایدار هستند.

مونومر های کازئین در حرارت کمتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد هیچ گونه تغییر مشخصی پیدا نمی کنند؛ اما در حرارت های بالای ۶۵ درجه سانتیگراد میسل کازئین دستخوش تغییر قابل تشخیص می شود. در مراحل اولیه حرارت دادن، توده ای شدن میسل های کازئین رخ می دهد که وابسته به غلظت کلسیم یونیزه است (راینال و رمف، ۱۹۹۸)؛ هر چند بعضی از پیوند های کلسیم در بین ساختمان میسل با بالا رفتن حرارت از بین می روند. از مواد معدنی شیر فقط هیدروکسی فسفات کلسیم موجود در میسل های کازئین تحت تاثیر حرارت بیشتر از ۷۵ درجه سانتیگراد قرار می گیرد و آب خود را از دست می دهد و به فرم فسفات کلسیم غیر محلول در می آید. با حرارت دادن شیر در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد پروتئین های آب پنیر دناتور می شوند و خصوصیات کمپلکس کازئین و پروتئین محلول در آب در مقایسه با میسل های کازئین تغییر می کند (میرزا آقاتا، ۱۳۸۹).

دناتوره شدن پروتئین های آب پنیر بر افزایش رسوب بر سطح میسل ها موثر است. آزمایشات در موسسه تحقیقات دانمارک نشان داد که دلمه حاصل از شیر پاستوریزه در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد آب پنیر سریعتر خارج می شود و در دماهای غیر از ۷۰ درجه سانتیگراد، آن دیرتر خارج می شود. چرا که توانایی پیوند لخته با آب در پاستوریزاسیون با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ ثانیه کمترین و در دمای بالاتر یا پائین تر، این مقدار افزایش می یابد (فرهنودی، ۱۳۸۲)

انعقاد شیر نیز از دیگر تاثیرات حرارت بر پروتئین های شیر است که با میزان اسیدیته شیر رابطه مستقیم دارد. جهت انعقاد شیر تازه (با اسیدیته کم) باید درجه حرارت آن بالا برده شود. به عنوان مثال اگر شیر تازه به مدت ۳ تا ۲۰ دقیقه در دمای



۱۳۷ درجه سانتیگراد گرم شود، منعقد خواهد شد. هر چه اسیدیته شیر کمتر باشد، دمای بیشتری جهت دلمه شدن شیر لازم است (فرشادفر، ۱۳۸۵). وجود مواد و ترکیبات معدنی، بر انعقاد شیر و در نتیجه افزایش دما، موثر است. کلسیم و منیزیم باعث انعقاد شیر در دماهای پائین و نیترات ها و فسفات ها باعث پایداری آن در دماهای بالاتر می شود (فرشادفر، ۱۳۸۵؛ رشیدی، ۱۳۸۵).

میسل ها نسبت به فرآیند های عمده که شیر معمولاً متحمل می شود (به جز آنهایی که تمایل به ناپایدار نمودن میسل ها دارند مانند انعقاد اسید و رنت) پایدار می باشند. میسل ها در دمای بالا بسیار پایدارند و فقط پس از حرارت دادن در ۱۴۰ درجه سانتیگراد برای ۲۰-۱۵ دقیقه در pH طبیعی شیر منعقد می گردند. چنین انعقادی ناشی از تغییر ماهیت یافتن به معنی واقعی کلمه نمی باشد؛ بلکه ناشی از تغییرات عمده مانند کاهش pH ناشی از تجزیه شیمیایی حرارتی لاکتوز به اسید، دفسفریلاسیون کازئین، شکافت کاپا کازئین، تغییر ماهیت پروتئین های آب پنیر و اتصال به میسل های کازئین، رسوب فسفات کلسیم روی میسل ها و کاهش در هیدراتاسیون می باشد (سینق، ۲۰۰۴). میسل ها در مقابل متراکم شدن پایدارند؛ آنها می توانند توسط اولتراسانتریفوژ رسوب داده شوند و مجدداً به راحتی با هم زنی ملایم پراکنده گردند. حرارت موجب رسوب یون های کلسیم می شود (میرزا آقائبار، ۱۳۸۹).

از عواملی که ویسکوزیته را شدیداً تحت تاثیر قرار می دهد تغییرات دما است. بطور کلی ویسکوزیته شیر با بالا رفتن دما کاهش می یابد و دلیل آن تورم کازئین در دماهای بالا و مایع شدن چربی شیر است. با افزایش دما تا حدود ۷۲ درجه سانتیگراد ویسکوزیته کاهش می یابد ولی در دمای بالای ۸۵ درجه سانتیگراد به علت رسوب آلبومین و گلوبولین، ویسکوزیته افزایش می یابد. ویسکوزیته در اثر افزایش اسید بیشتر می شود (فرشادفر، ۱۳۸۵).

بواسطه افزایش دما حلالیت کلسیم فسفات کاهش یافته و غلظت این ماده در فاز کلئیدی بیشتر می شود. هرچه دما بالاتر باشد حلالیت یون کلسیم با گذشت زمان بیشتر کاهش می یابد (راینال و رمف، ۱۹۹۸). به طور کلی از مواد معدنی شیر فقط هیدروفسفات کلسیم در میسل های کازئین مهم هستند که بوسیله گرمایش تحت تاثیر قرار می گیرند در صورتی که بیش از ۷۵ درجه سانتیگراد گرم شود آب خود را از دست داده و به فرم فسفات نامحلول تبدیل می گردد. به دلیل کاهش میزان حلالیت کلسیم فسفات با افزایش دما، این ترکیب به شکل نامحلول درآمده و تبدیل به رشته های با بار الکتریکی مثبت می شود. به استثناء



کربنات ها و فسفات های کلسیم، حرارت دادن اثر کمی بر نمک های شیر دارد (فرشادفر، ۱۳۸۵). در میان نمک های شیر، فسفات کلسیم از نظر حلالیتش با افزایش دما منحصر به فرد است. با حرارت دادن، فسفات کلسیم محلول همراه با کاهش غلظت یون های کلسیم و کاهش pH، بر روی میسل های کازئین رسوب می کند. افزایش دمای شیر منجر به تولید اسید هایی چون اسید لاکتیک و اسید فرمیک می گردد. همراه با افزایش دمای شیر، اسیدیته افزایش یافته و ویسکوزیته در طول نگهداری افزایش می یابد. افزایش ویسکوزیته به دلیل تشکیل ژل و آن هم به دلیل محبوس شدن گلبول های چربی و پروتئین های آب پنیر در میسل های کازئین است. فرآیند های حرارتی منجر به تولید تعداد زیادی از میسل های کازئین در شیر شده و احتمال تشکیل ژل در فرآورده هایی که تحت عملیات های شدید حرارتی قرار گرفته اند نیز افزایش می یابد. فرآیند های فیزیکی و شیمیایی و بیوشیمیایی که سبب تشکیل ژل در فرآورده می گردد به قرار زیر است:

۱- تجزیه کمپلکس های کازئین و پروتئین های آب پنیر

۲- جدا شدن یا اتصال یون های کلسیم

۳- تغییرات ساختمانی مولکول های کازئین از قبیل تجزیه و یا شکسته شدن ساختمان میسل، فعل و انفعالات ما بین بتا و کاپا کازئین، تغییر pH، دی فسفریلاسیون کازئین و فعل و انفعالات بین کازئین و کربوهیدرات (سینق، ۲۰۰۴).

۲-۳- قدرت یونی

نمک در شیر به صورت محلول، کلوئیدی و یا با پروتئین ها ترکیب شده است. یون های معدنی محلول عبارتند از سدیم، پتاسیم، نمک های کلوئیدی شامل فسفات و سیترات کلسیم و نمک های ترکیبی عبارتند از کلسیم، منیزیم و سیترات. از نظر کمی نمک های آلی و غیر آلی اجزای تقریباً جزئی شیر می باشند. آنها اثرات زیادی بر بسیاری از جنبه های شیر دارند (فرخنده، ۱۳۵۶؛ میرنظامی ضیایی، ۱۳۷۵). به عنوان مثال کل کازئین حاوی حدود ۰/۸۵ درصد فسفر است. این عنصر از دو جهت حائز اهمیت است:

۱- حلالیت کازئین را افزایش می دهد

۲- در پایداری حرارتی بالای کازئین شرکت دارد.



کلسیم موجود در شیر در پایداری کلوئیدی کازئین و تولید ژل های حاصل از عمل اسید دارای نقش مهمی است (سینق، ۲۰۰۴). حذف فسفات کلسیم کلوئیدی موجب تجزیه میسل ها به ذرات با جرم حدود ۳۰۰۰۰۰۰ دالتون می گردد. خواص سیستم فاقد CCP نسبت به سیستم طبیعی شیر بسیار متفاوت می باشد. به عنوان مثال حساس است و با غلظت نسبتا کم یون کلسیم رسوب کرده و به فرآیند حرارتی مقاوم است. بسیاری از این ویژگی ها می تواند با افزایش غلظت کلسیم تا نسبتی به حالت اول برگردد (میرزاآقاتبار، ۱۳۸۹). سیستم کازئین به علت کاهش pH و افزایش غلظت یون کلسیم (هر دو با رسوب CaH_2PO_4 و یا Ca_2HPO_4 محلول به صورت Ca_3PO_4 و با آزاد سازی H^+) ناپایدار می گردد (برندی و مانسی، ۲۰۰۸). افزایش کلسیم و فسفات منجر به رسوب فسفات کلسیم و کاهش pH می گردد (میرنظامی ضیابری، ۱۳۸۲). نوشیدنی های اسیدی تولید شده در برخی از کشور های خاورمیانه حاوی درصدی سدیم کلرید است. این نمک به عنوان عامل طعم دهنده و یا نگهدارنده و یا احتمالا برای خنثی کردن طعم اسیدی به محصول اضافه می گردد (حبیبی نجفی و همکاران، ۱۳۸۵؛ نوری و همکاران، ۲۰۱۳).

افزودن نمک سدیم کلرید موجب تفکیک بیشتر مواد معدنی می گردد؛ به طوری که باعث تبادل یون سدیم با کلسیم شده و در نتیجه کلسیم از میسل کازئین خارج می شود (جابر و همکاران، ۱۹۹۹؛ بایومی و برول، ۱۹۹۸). در مقادیر زیاد نمک های قلیایی (سدیم و پتاسیم) باعث ایجاد پروتئین های کلوئیدی نامحلول می گردد. پروتئین های شیر در این شرایط بسیار هیدراته تر از پروتئین های شیر معمولی هستند (فرهنودی، ۱۳۸۲).

شروع انقباض کازئین در نقطه ایزوالکتریک یعنی در pH برابر ۴/۶-۴/۹ است. قدرت انقباض کازئین با کاهش میزان املاح کاهش می یابد. انقباض پروتئین رسوب یافته در هنگام حرارت دادن بستگی به نوع نمک و غلظت آن دارد. اگر میزان نمک در شیر طبیعی باشد، انقباض کازئین رسوب یافته بیشتر می شود. با کاهش یا افزایش میزان نمک در شیر (با افزودن کلرید کلسیم و یا نمک کلرید سدیم) قدرت انقباض کاهش می یابد. همچنین افزودن سدیم کلرید باعث افزایش حلالیت کازئین می گردد (جابر و همکاران، ۱۹۹۹؛ میرنظامی ضیابری، ۱۳۷۵). کازئین می تواند با استفاده از انواع نمک در محلول رسوب داده شود. اشباع نمودن شیر با سدیم کلرید در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد، موجب رسوب کازئین می گردد؛ در حالی که پروتئین های آب پنیر مشروط به آنکه تغییر ماهیت نیافته باشد محلول باقی می ماند. (میرزاآقاتبار، ۱۳۸۹).

افزایش یون سدیم تاثیر قابل توجهی بر جذب آب کازئین دارد. در مقادیر کم یون سدیم، آب به جایگاه های اتصال پروتئین متصل می شود؛ در حالی که در مقادیر بالاتر یون سدیم، هم پروتئین و هم سدیم کلرید آب در دسترس را در شکل چند لایه به خدمت می گیرند. جذب سطحی آب توسط میسل های کازئین در pH حدود ۶-۷ در مقدار بالای یون سدیم حداقل می باشد. این تفاوت در جذب بین کازئینات و میسل های کازئین به خاطر این است که جذب آب کازئینات عمدتاً به دلیل اثرات یون (در این زمینه یون سدیم موثر از یون کلر می باشد). از سوی دیگر رفتار جذب آب میسل های کازئین، اثر pH بر یکپارچگی میسل های کازئین را انعکاس می دهد. افزودن سدیم کلرید به کازئین ایزوالکتریک به میزان زیادی جذب سطحی آب را افزایش می دهد (زون و همکاران، ۱۹۸۹؛ میرزاآقابتبار، ۱۳۸۹). کازئین و پروتئین های آب پنیر دناتورده شده از طریق حرارت، با اضافه کردن کلرید سدیم رسوب داده می شوند. حضور نمک خنثی در محلول باعث انحراف گسترده از pH برابر با ۴ تا ۴/۸ می گردد (مفید، ۱۳۸۹). افزایش قدرت یونی توسط سدیم کلرید منجر به افزایش جزء حجمی میسل کازئین و حلالیت آن و همچنین افزایش کلسیم و فسفر محلول می گردد (فاملارت و همکاران، ۱۹۹۶).

قابلیت انحلال پروتئین های آب پنیر در محدوده pH خیلی بالاست و تنها توسط نمک و شکر کاهش می یابد. پروتئین های آب پنیر در صورت تغییر ماهیت در محلول سدیم کلرید اشباع رسوب می کنند. افزودن کلسیم کلرید موجب افزایش سفتی لخته حاصل از عمل اسید می گردد؛ چرا که با ایجاد پیوند با پروتئین های آب پنیر، شبکه ای از پروتئین های شیر را تشکیل می دهد. پروتئین های حاوی کلسیم مانند آلفا لاکتالبومین کاملاً مقاوم به حرارت می باشند (لاو و لیور، ۱۹۹۹)؛ به طوری که این پروتئین به دنبال تغییر ماهیت حرارتی مجدداً ماهیت خودش را بدست می آورد (میرنظامی ضیابری، ۱۳۸۲). افزودن کلسیم نسبت به سدیم کلرید موجب افزایش بیشتر تجمع پروتئین آب پنیر با اعمال حرارت و سدیم کلرید به دلیل اثر رقابتی با کلسیم مانع تجمع آنها می گردد (برندی و مانسی، ۲۰۰۸).

۳- نتیجه گیری

دوفاز شدن، مهمترین عیب بافتی فرآورده دوغ می باشد که عوامل متعددی همچون عدم تکامل فرآیند تولید در این امر دخیل هستند. هیدروکلوئیدها مهمترین مواد افزودنی جهت افزایش پایداری این فرآورده هستند؛ اما با اثرات منفی بر خصوصیات ارگانولپتیکی فرآورده، موجب کاهش مصرف آن می گردند. لذا با اصلاح فرآیند تولید موجود و بدست آوردن نقاط بهینه آنها

می توان مشکلات را به حداقل رسانده و محصولی را تولید نمود که ضمن مطابقت با استانداردهای حاضر، از خصوصیات فیزیکی بهتری برخوردار باشد.

۴- مراجع

حبیبی نجفی، م. ب.، مظاهری تهرانی، م.، و رضوی، م. ح. (ترجمه). ۱۳۸۵. دانش و تکنولوژی ماست. تمیم. جهاد دانشگاهی مشهد، مشهد

رشیدی، حسن. ۱۳۸۵. اصول تولید پنیر و فرآورده‌های آب پنیری. انتشارات پژوهش توس، مشهد.

فروغی نیا، س.، عباسی، س. و حمیدی، ز. ۱۳۸۸. بررسی تأثیر هم زدن و همگن سازی روی میزان دو فاز شدن دوغ. مجله الکترونیک فرآوری و نگهداری مواد غذایی، ۱(۳): ۸۳ تا ۱۰۰.

فرشادفر، ش. ۱۳۸۵. فرآوری شیر و تکنولوژی تولید محصولات شیری. نشر کارور، تهران.

فرهنودی، ف. (ترجمه). ۱۳۸۲. فن آوری تولید پنیر. کریستن سن. انتشارات اسرار دانش، تهران

فرخنده، ع. ۱۳۵۶. روش‌های آزمایش شیر و فرآورده‌های آن. انتشارات دانشگاه تهران، تهران.

قدس روحانی، م. ۱۳۸۵. اصول فرآوری شیر و فرآورده‌های شیری. نشر آموزش کشاورزی، کرج.

کریم، گیتی. ۱۳۷۴. شیر و فرآورده‌های آن. جهاد دانشگاهی دانشگاه تهران.

مرتضوی، ع. (ترجمه). ۱۳۸۹. تکنولوژی شیر و فرآورده‌های لبنی. ارلی، رالف. انتشارات ترجمان خرد، مشهد.

مفید، و.، احمدی آذر، م. ع.، فرهنودی، ف. ۱۳۸۹. فرآورده‌های غیر تخمیری شیر. موسسه آموزش عالی علمی -

کاربردی جهاد کشاورزی، تهران.

میرچولی برازق، ع. و صداقت، ن. ۱۳۸۹. بررسی تاثیر دما و بسته بندی بر ماندگاری دوغ بدون گاز. مجله ی علمی پژوهشی علوم و فناوری غذایی، ۲ (۳): ۱ تا ۸.

میرزا آقائبار، ع. الف. (ترجمه). ۱۳۸۹. شیمی و بیوشیمی شیر و محصولات لبنی. فاکس و مک سویینی. انتشارات آموزش و ترویج کشاورزی

میرنظامی ضیابری، ح. ۱۳۸۲. فن آوری شیر و فرآورده های آن. نشر علوم کشاورزی، تهران.

میرنظامی ضیابری، ح.، صانعی شریعت پناهی، م. و اردوباری، ف. ۱۳۷۵. از شیر چه می دانید؟ شیمی و تکنولوژی شیر. نشر مرسا، تهران.

Azarikia, F., and Abbasi, S. 2010. On the stabilization mechanism of Doogh (Iranian yoghurt drink) by gum tragacanth. *Food Hydrocolloids*, 24(4): 358-363.

Amar Nameye Keshavarzi. 2006. Annual Reports on Agricultural Products, *Ministry of Jihad-Agriculture: Tehran, (In Persian)*.

Baomy, J. J. and Brule, G. 1988. Effect of pH and ionic strength on the binding of bivalent cations to β -casein. *Lait*, 68(4): 409-418.

Du, B., Li, J., Zhang, H., Chen, P., Huang, L., and Zhou, J. 2007. The stabilization mechanism of acidified milk drinks induced by carboxymethylcellulose. *Lait*, 87(4-5), 287-300

Dalgleish, D., Alexander, M., and Corredig, M. 2004. Studies of acid gelation of milk using ultrasonic spectroscopy and diffusing wave spectroscopy. *Food Hydrocolloid*, 18: 747-755

Euston, S.R., Finnigan, S.R., and Hirst, R.L. 2002. Kinetics of droplet aggregation in heated whey protein-stabilized emulsions: Effect of polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 16: 499-505

- Famelart, M. H., Lepasant, F., Gaucheron, F., Le Graet, Y., and Schuck, P. 1996. pH-induced physicochemical modifications of native phosphocaseinate suspensions: influence of aqueous phase. *Lait*, 76: 445-460
- Glahn, P. E., and Rolin, C. 1994. Casein-pectin interaction in sour milk beverages. *Food Ingredients Europe Conference Proceedings*, 252-258.
- Ibanoglu, E. 2005. Effect of hydrocolloids on the thermal denaturation of proteins. *Food Chemistry*, 90: 621-626
- Jensen, S., Rolin, C. and Ipsen, R. 2010. Stabilisation of acidified skimmed milk with HM pectin. *Food Hydrocolloids*, 24: 291-299.
- Jaubert, A., Durier, Ch., Kobilinsky, A. and Martin, P. 1999. Structural organization of the goat casein micelle: effect of the physico-chemical environment (pH, temperature, ionic strength) on its mineral and protein composition. *International Dairy Journal*, 9: 369-370
- Kiani, H., Mousavi, M.E., Razavi, H., and Morris, E.R. 2010. Effect of gellan, alone and in combination with high-methoxy pectin, on the structure and stability of doogh, a yogurt-based Iranian drink. *Food Hydrocolloids*, 24: 744-754.
- Karlsson, A. O., Ipsen, R., and Ardo, Y. 2007. Influence of pH and NaCl on rheological properties of rennet-induced casein gels made UF concentrated skim milk. *International Dairy Journal*, 17: 1053-1062.
- Koffi, E., Shewfelt, R. and Wicker, L. 2005. Storage stability and sensory analysis of UHTT-processed whey-banana beverages. *Food quality*, 28: 386-401.
- Koksoy, A., and Kilic, M. 2004. Use of hydrocolloids in textural stabilization of a yoghurt drink, ayran. *Food Hydrocolloids*, 18: 593-600.



- Lucey, J.A., Munro, P.A., and Singh, H. 1999. Rheological properties and microstructure of acid milk gels as affected by fat content and heat treatment. *Food science*, 63(4): 660-664.
- Law, J. R., and Leaver, J. 1999. Factors affecting the heat denaturation of whey protein in cow milk. *International Dairy Journal*, 9: 407-408.
- Noori, A., Keshavarzian, F., Mahmoudi, S., Yousefi, M., and Nateghi, L. 2013. Comparison of traditional Doogh (yoghurt drinking) and Kashk characteristics (two traditional Iranian dairy product). *European Journal of Experimental Biology*, 3(6): 252-255.
- Nakamura, A., Yoshida, R., Maeda, H., and Corredig, M. 2006. The stabilizing behaviour of soybean soluble polysaccharide and pectin in acidified milk beverages. *International Dairy Journal*, 16(4): 361-369.
- Okennedy, B., and mounsey, J. 2009. The dominating effect of ionic strength on the heat-induced denaturation and aggregation of β -lactoglobulin in simulated milk ultrafiltrate. *International Dairy Journal*, 19: 123-128
- Raynal, K., and Remeuf, F. 1998. The effect of heating on physicochemical and renneting properties of milk: a comparison between caprine, ovin and bovin milk. *International Dairy Journal*, 8: 698-706.
- Sadaghdar, Y., Mortazavian, A., and Ehsani, M. 2012. Survival and activity of 5 probiotic lactobacilli strains in 2 types of flavored fermented milk. *Food Science and Biotechnology*, 21(1): 151-157.
- Singh, H. 2004. Heat stability of milk. *International Journal of Dairy Technology*, 57: 111-119.
- Sedlmeyer, F., Brack, M., Rademacher, B. and Kulozik, U. 2004. Effect of protein composition and homogenisation on the stability of acidified milk drinks. *International Dairy Journal*, 14(4): 331-336.
- Tamime, A. Y. 2006. *Fermented Milks*. 1nd ed. Blackwell Science Ltd. Singapore.



Wu, J., Du, B., Li, J., and Zhang, H. 2013. Influence of homogenisation and the degradation of stabilizer on the stability of acidified milk drinks stabilized by carboxymethylcellulose, *Food Science and Technology*,56(2): 370-376.

Zoon, P., van Vliet, T., and Walstra, P. 1989. Rheological properties of rennet-induced skim milk gels. 4. The effect of pH and NaCl. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 43: 17-34