

١- نظام احتوى على كل المكونات السابقة الذكر واجريت عليه خطوات البسترة في مبادل حراري مسئل من رسالة ماجستير الباحث الثاني
تاريخ التسليم : بتاريخ ٢٠٠٨م / ٦٤٥٠ جرجة ، حرارة ٦٤.٥ ° م لمدة ٣٠ ثانية (Nagy وآخرون ، ١٩٧٧) ، وعُبت

مباشرة في قنار زجاجية سعتها ١٣٠ مل مع ترك فراغ رأسي مقداره ١٠% ، وأغلقت بسدادات لندنية مغلقة برقائيق الألمنيوم ، وبردت مباشرة بماء بارد جار وخنزت في درجتي الحرارة ٢٥ و ٣٥ م لمدة ١٢ أسبوع ومحتواه من المواد الصلبة الذائبة ١٠% .

٢- نظام احتوى على كل المكونات السابقة الذكر في الفقرة (١) مع استبدال الفركتوز (سكر مختزل) والسكروز (سكر غير مختزل) بالسكر الكحولي المانيتول واجريت عليه خطوات البسترة والتعبئة والغلق والتبريد والخن كما في الفقرة (١) ومحتواه من المواد الصلبة الذائبة ١٠% .

٣- نظام احتوى على المكونات السابقة الذكر في الفقرة (١) مع عدم اضافة الحامضين الامينيين الارجنين والاسبارتيك ، واجريت عليه خطوات البسترة والتعبئة والغلق والتبريد والخن كما في الفقرة (١) ومحتواه من المواد الصلبة الذائبة ٩.٥% .

٤- نظام احتوى على المكونات السابقة الذكر في الفقرة (١) مع اضافة الحامضين الامينيين الارجنين والاسبارتيك و حامض الاسكوريك ، واجريت عليه خطوات البسترة والتعبئة والغلق والتبريد والخن كما في الفقرة (١) ومحتواه من المواد الصلبة الذائبة ٩.٥% .

٥- نظام احتوى على المكونات السابقة الذكر في الفقرة (١) مع عدم اضافة حامض الاسكوريك ، واجريت عليه خطوات البسترة والتعبئة والغلق والتبريد والخن كما في الفقرة (١) ومحتواه من المواد الصلبة الذائبة ١٠% .

اجريت التحليلات لعينات الانظمة بعد كل ٤ أسابيع من الخزن في درجتي الحرارة ٢٥ و ٣٥ م وبثلاث مكررات ، اذ قدرت قيم النسبة المئوية للمواد الصلبة الذائبة الكلية بجهاز Refractometer ذي النوع Abbe والمعير في درجة حرارة ٢٠ م ، وصفر الجهاز بماء مقطر واخذت القراءة طبقا لما ورد في Ranganna (١٩٧٧) ، و قدرت قيم pH بجهاز pH-meter ذي النوع Philips وفي درجة حرارة ٢٠ م وباستخدام محلول منظم من فتالات البوتاسيوم الحامضية ذي pH ٤ لتعبير الجهاز وطبقا لما ورد في AOAC (١٩٨٠) ، و قدرت قيم دليل الاسمرار (Brown Index) باستخدام جهاز Spectronic-20 نوع Jenway-6300 وعند طول موجي قدره ٤٢٠ نانوميتر ، وكما ورد في Klim و Nagy (١٩٨٨) ، وحللت النتائج احصائيا باستخدام التصميم العشوائي الكامل في تجربة عاملية ، واجري اختبار دنكن للمقارنة بين المتوسطات عند مستوى معنوية ٥% ، وباستخدام برنامج التحليل الاحصائي SAS (١٩٨٢) .

النتائج والمناقشة

يلاحظ من الجدول (١) أن قيم دليل الاسمرار في الأنظمة الطازجة المختلفة التركيب بلغت ٠.٠٢ امتصاص ٤٢٠ نانوميتر ، ولا تدل هذه القيمة على تكون الصبغات البنية بل تعزى إلى استخلاص صبغات الكاروتينويدات (Carotenoids) والتي مصدرها عصير الليمون الحامض الطبيعي والمضاف بنسبة ١٠% كأحد مكونات الأنظمة المستخدمة في الدراسة بواسطة كحول الايثانول المستخدم في تقدير قيم دليل الاسمرار (Klim و Nagy ، ١٩٨٨) ، ويبين الجدول نفسه عدم حدوث تغير معنوي في قيم دليل الاسمرار في عينات الأنظمة كافة بعد مرور ٣ أشهر من الخزن في ٢٥ م ، مما يعني استمرار مدة الركود (Lag period) التي تستغرقها التفاعلات بمراحلها المختلفة من هدم وتفاعل وتكثيف (بلمرة) لتكوين الصبغات البنية (Passy و Mannheim ، ١٩٧٩) ، اذ أن كمية المركبات الكاربونيلية الوسطية الفعالة والمكونة من هدم بعض مكونات الأنظمة هي غير كافية لتكوين الصبغات البنية ، فضلا عن أن درجة حرارة الخزن ٢٥ م المستخدمة في الدراسة لم تكن كافية لتحفيز التفاعلات المسؤولة عن حدوث ظاهرة الاسمرار غير الإنزيمي ، في حين لوحظ زيادة معنوية في قيم دليل الاسمرار للأنظمة كافة باستثناء النظام (٤) بعد ثلاث أشهر من الخزن في درجة حرارة ٣٥ م ، ويعزى هذا إلى أن رفع درجة حرارة الخزن بمقدار ١٠ م حفز من تكون الصبغات البنية ، وأوضحت النتائج من الجدول نفسه أن اقل القيم لدليل الاسمرار ظهرت في النظام (٤) غير المضاف له حامض الاسكوريك والأحماض الأمينية والنظام (٥) غير المضاف له حامض الأسكوريك عند الخزن في ٢٥ و ٣٥ م ، في حين أن أعلى القيم لدليل الاسمرار ظهرت في الأنظمة ١ و ٢ و ٣ والتي احتوت على حامض الأسكوريك ، وهذا يدل على أن المكون الأساس المساهم في تكوين الصبغات البنية في هذا النوع من الأنظمة المشابهة لعصير الليمون الحامض ذي التركيز الاعتيادي هو حامض الأسكوريك سواء من خلال الهدم الهوائي (الأكسدة)

والهدم اللاهوائي (المحفز بالحامض) ، وما يتبعه من زيادة نواتج الهدم المسؤولة عن تكون الصبغات البنية (Kacem وآخرون ، ١٩٨٦ و Koca وآخرون ، ٢٠٠٣) ، وان المكونات الأخرى مثل السكريات المختزلة والأحماض الامينية قد تساهم في مسارات تفاعلية أخرى مثل تكوين النكهة غير المرغوبة (Handwerck و Coleman ، ١٩٨٨ و Roig وآخرون ، ١٩٩٩).

الجدول (١): تطور قيم دليل الاسمرار للمشابهات ذات التركيز الاعتيادي (المختلفة التركيب) خلال الخزن.

رقم النظام	بعد الشهر الاول من الخزن		بعد الشهر الثاني من الخزن		بعد الشهر الثالث من الخزن	
	٢٥م	٣٥م	٢٥م	٣٥م	٢٥م	٣٥م
١ م	٠.٠٢ ج	٠.٠٨ ب ج	٠.٠٢ ج	٠.١٤ ب	٠.٠٥ ب ج	٠.٢٦ أ
٢ م	٠.٠٢ ج	٠.٠٨ ب ج	٠.٠٢ ج	٠.١٤ ب	٠.٠٥ ج	٠.٢٤ أ
٣ م	٠.٠٢ ج	٠.٠٧ ج	٠.٠٢ ج	٠.١٣ ب	٠.٠٤ ج	٠.٢٣ أ
٤ م	٠.٠٢ أ	٠.٠٢ أ	٠.٠٢ أ	٠.٠٢ أ	٠.٠٢ أ	٠.٠٤ أ
٥ م	٠.٠٢ ب	٠.٠٣ ب	٠.٠٢ ب	٠.٠٣ ب	٠.٠٣ ب	٠.٠٧ أ

قيمة دليل الاسمرار للمشابهات الطازجة = ٠.٠٢ امتصاص ٤٢٠ نانو ميتر .

م = مشابه عصير الليمون الحامض الطبيعي والمعدلات المتنوعة بحروف متشابهة ضمن الصف الواحد لا تختلف عن بعضها معنوياً عند مستوى احتمال ٥ %.

يلاحظ من النتائج في الجدول (٢) إن معدل تكون الصبغات البنية من خلال مسار هدم السكريات المختزلة لعينات الأنظمة ١ و ٣ و ٤ و ٥ ذوات التركيز الاعتيادي خلال مدة الخزن في ٢٥م°، بلغت صفر امتصاص ٤٢٠ نانوميتر / أسبوع ، والنسبة المئوية لمساهمتها في تكون الصبغات البنية صفر % ، وقد يعزى هذا إلى أن الخزن في درجات حرارة منخفضة (٢٥م°) لم تحفز معنوياً من هدم السكريات المختزلة خلال ٣ اشهر من الخزن فضلاً عن ما ذكره Hodge (١٩٨٨) من أن مساهمة السكريات المختزلة في تفاعلات الاسمرار غير الإنزيمي في عصائر الحمضيات ، يكون نحو مسارات تكوين النكهة غير المرغوبة ، وأوضحت النتائج من الجدول نفسه أن معدل تكون الصبغات البنية من خلال المسار الهدمي الحامضي للسكريات المختزلة لعينات الأنظمة ١ و ٣ و ٤ و ٥ ذوات التركيز الاعتيادي خلال مدة الخزن في ٣٥ م° بلغت ٠.٠٠١٦ امتصاص ٤٢٠ نانوميتر/أسبوع ، والنسبة المئوية لمساهمتها في تكوين الصبغات البنية ٨.٠٤ و ٩.٢٠ و ١٠٠ و ٣٩.٠٣% على التوالي، ويستدل من هذا أن رفع درجة حرارة الخزن إلى ٣٥م° وبمقدار ١٠م°، حفزت من مساهمتها الضئيلة في تكون الصبغات البنية في هذا النوع من الأوساط الغذائية مرتفعة الحموضة (تراوحت قيم pH لعينات الانظمة كافة خلال مدة الخزن في ٢٥ و ٣٥م° بين ٢.٤٢ الى ٢.٤٨) ، وأوضحت النتائج من الجدول نفسه أن اقل القيم لمعدل تكون الصبغات البنية في الأنظمة المدروسة كان للنظام (٤) الذي احتوى تركيبه على سكر الفركتوز (سكر مختزل كيتوني) بعد استبعاد حامض الاسكوربيك والأحماض الامينية ، مما يدل على المساهمة الضئيلة لهذا النوع من المركبات في تكوين الصبغات البنية ، وهذا يتفق مع مذكره Fennema (١٩٧٦) من أن هدم السكريات يحتاج إلى ظروف قاسية من حرارة مرتفعة وحموضة عالية.

تبين النتائج في الجدول نفسه أن معدل تكون الصبغات البنية من خلال مسار هدم سترايكر (Strecker degradation) للأحماض الامينية في الأنظمة ١ و ٢ و ٥ ذوات التركيز الاعتيادي وبعد ثلاث اشهر من الخزن في ٢٥ م°، بلغت ٠.٠٠٠٨ امتصاص ٤٢٠ نانوميتر/ أسبوع ، ونسبة مساهمته في تكوين الصبغات البنية ٣٣.٣٣ و ٣٣.٣٣ و ١٠٠% على التوالي ، وتدل هذه القيم المنخفضة على ان مسار هدم سترايكر للأحماض الامينية في هذا النوع من العصائر وخلال الخزن في ٢٥ م° ضئيل الأهمية في تكوين الصبغات البنية وما يرافقه من تطور لظاهرة الاسمرار غير الإنزيمي ، وهذا يتفق مع ما ذكره Ashoor و Zent (١٩٨٤) من أن تفاعل ميلارد في الأوساط الحامضية عديم المعنوية، وأوضحت النتائج من الجدول ذاته أن معدل تكون الصبغات البنية للأنظمة ١ و ٢ و ٥ وبعد ثلاث اشهر من الخزن في ٣٥ م°، بلغت ٠.٠٠٢٥ امتصاص ٤٢٠ نانوميتر/أسبوع ، وبلغت نسبة مساهمة مسار هدم سترايكر في تكوينها ١٢.٥٦ و ١٣.٦٦ و ٦٠.٩٧% على التوالي ، وتعزى هذه الزيادة في

نسبة مساهمته في تكوين الصبغات البنية ، إلى أن رفع درجة حرارة الخزن إلى ٣٥ م° ، حفز من هدم المركبات الأخرى المكونة لهذه الأنظمة مما أدى إلى زيادة نسبة ما تساهم به الأحماض الامينية في تكوين الصبغات البنية من خلال مسار هدم سترايكر (Nuray وآخرون ، ٢٠٠٣) .

الجدول (٢) : معدل تكون الصبغات البنية ونسب مساهمة المسارات التفاعلية الهدمية المختلفة في الانظمة ذوات التركيز الاعتيادي (المختلفة التركيب) خلال الخزن .

رقم النظام	نوع المسار التفاعلي	معدل تكوين الصبغات البنية في درجتَي الحرارة :	
		٢٥ م°	٣٥ م°
١	هدم حامض الاسكوريك	٠.٠٠١٦	٠.٠١٥٨
	نسبة المساهمة	٦٦.٦٧ %	٧٩.٤٠ %
	هدم السكريات المختزلة	صفر	٠.٠٠١٦
	نسبة المساهمة	صفر	٨.٠٤ %
	هدم سترايكر	٠.٠٠٠٨	٠.٠٠٢٥
	نسبة المساهمة	٣٣.٣٣ %	١٢.٥٦ %
	المعدل الكلي	٠.٠٠٢٤	٠.٠١٩٩
٢	هدم حامض الاسكوريك	٠.٠٠١٦	٠.٠١٥٨
	نسبة المساهمة	٦٦.٦٧ %	٨٦.٣٤ %
	هدم سترايكر	٠.٠٠٠٨	٠.٠٠٢٥
	نسبة المساهمة	٣٣.٣٣ %	١٣.٦٦ %
	المعدل الكلي	٠.٠٠٢٤	٠.٠١٨٣
٣	هدم حامض الاسكوريك	صفر	٠.٠٠١٦
	نسبة المساهمة	صفر	٩.٢٠ %
	هدم السكريات المختزلة	٠.٠٠١٦	٠.٠١٥٨
	نسبة المساهمة	١٠٠ %	٩٠.٨٠ %
	المعدل الكلي	٠.٠٠١٦	٠.٠١٧٤
٤	هدم السكريات المختزلة	صفر	٠.٠٠١٦
	نسبة المساهمة	صفر	١٠٠ %
	المعدل الكلي	صفر	٠.٠٠١٦
٥	هدم السكريات المختزلة	صفر	٠.٠٠١٦
	نسبة المساهمة	صفر	٣٩.٠٣ %
	هدم سترايكر	٠.٠٠٠٨	٠.٠٠٢٥
	نسبة المساهمة	١٠٠ %	٦٠.٩٧ %
	المعدل الكلي	٠.٠٠٠٨	٠.٠٠٤١

معدل تكوين الصبغات البنية (امتصاص ٤٢٠ نانومتر / أسبوع)

أوضحت النتائج من الجدول (٢) أن معدل تكون الصبغات البنية للأنظمة ١ و ٢ و ٣ من خلال مسار هدم حامض الاسكوريك في نهاية مدة الخزن في ٢٥ م° ، بلغت ٠.٠٠١٦ امتصاص ٤٢٠ نانومتر / أسبوع ، وبلغت نسبة مساهمته في تكوينها ٦٦.٦٧ و ٦٦.٦٧ و ١٠٠ % في حين بلغ معدل تكون الصبغات البنية ونسبة مساهمته في تكوينها خلال الخزن في ٣٥ م° ٠.٠١٥٨ امتصاص ٤٢٠ نانومتر / أسبوع ، و ٧٩.٤٠ و ٨٦.٣٤ و ٩٠.٨٠ % على التوالي ، ويتضح من هذه النتائج أن أعلى معدل لتكوين الصبغات البنية كان في النظام (١) ، ويعزى هذا إلى أن تكوين الصبغات البنية في هذا النظام هو حسيطة تداخل المسارات التفاعلية لتكوينها وهي مسار هدم حامض الاسكوريك (الهدم الهوائي واللاهوائي) ومسار هدم سترايكر للأحماض الامينية ومسار الهدم الحامضي للسكريات المختزلة ، التي أدت بدورها إلى زيادة معدل تكون الصبغات البنية في هذا النظام مقارنة ببقية الأنظمة الأخرى ، وأوضحت النتائج أن أعلى مساهمة لتكوين الصبغات البنية في هذا النوع من الأنظمة ذوات

التركيز الاعتيادي ، كان من خلال مسار هدم حامض الاسكوربيك، وهذا ما لاحظناه في نتائج معدل تكون الصبغات البنية في الأنظمة ١ و ٢ و ٣ مقارنة بالنظامين ٤ و ٥ ، ومن هنا نستنتج أن المكون الأساس والمسؤول عن ظهور ظاهرة الاسمرار غير الإنزيمي في هذا النوع من الأوساط الغذائية المرتفعة الحموضة والمشباهة لعصير الليمون الحامض الطبيعي ذي التركيز الاعتيادي هو حامض الاسكوربيك من خلال مسار الهدم اللاهوائي (المحفز بالحامض) والهدم الهوائي (الأكسدة).

NONENZYMATIC BROWNING DEVELOPMENT OF NORMAL LEMON JUICE BY USING MODEL SYSTEMS DURING STORAGE

M.M.Al-Zubaidy

U.H.Al-Jamaas

Food Sci. and Biotech. Dept., College of Agric. and Forestry, Mosul Univ.,
Iraq.

ABSTRACT

Synthetic model systems of single strength normal local lemon juice were prepared with different contents of some compounds (ascorbic acid, reducing sugar, and amino acids) that may play an important role in brown pigments (Melanoidins) formation samples were stored at 25 and 35 °C for 12 weeks. Results showed that the main brown pigment formation pathway in these highly acidic synthetic model systems (pH < 2.5) was ascorbic acid decomposition aerobic (oxidation) and anaerobic (acid catalysis) pathways rather than reducing sugar degradation by acid catalysis and Strecker decomposition of amino acids .The results showed that the highest rate of brown pigments formation was in synthetic model system which contain all components with similar ratio of model systems contain ascorbic acid .

المصادر

- الزبيدي ، مازن محمد ابراهيم (١٩٩٥) . الاسمرار غير الإنزيمي في عصير البرتقال المحلي المعبأ ومشابهاته. أطروحة دكتوراة . كلية الزراعة والغابات . جامعة الموصل .
- (AOAC) Association of Official Analytical Chemists (1980). Official Methods of Analysis, Washington, D.C.
- Ashoor, S.and J.Zent (1984).Maillard browning of common amino acids and sugars . J.Fd. Sci., 49:1206 .
- Bhalerao, S. (1993). A factorial approach to identify reactive constituents and their interactions in multicomponent highly acidic model systems simulating lime juice concentrate. J. Sci. Agric., 63:91– 94.
- Fennema ,O. (1976) . Food Chemistry . Marcel Dekker. Inc., N.Y.,USA.
- Handwerck, R. and R. Coleman (1988).Approaches to the citrus problem. J. Agric. Fd. Chem., 36:231 – 236.
- Hodge,J. (1988).Origin of flavor in food " Nonenzymatic reaction in relationship of sugar degradation to detrimental changes in citrus juice quality ". ed Lee, H. and S. Nagy, J.Fd Technol., 42(11): 91 – 96
- Kacem, B., J. Cornwell , M. Marshall, R. Shireman and R. Mathews (1986). Nonenzymatic browning in aseptically packaged orange drinks : effect of ascorbic acid ,amino acid , and oxygen. J. Fd. Sci.,52:1668-1674.

- Klim , M.and S. Nagy (1988). An improved method to determine nonenzymatic browning in citrus juices . J.Agric . Fd.Chem., 36 (6) : 127 – 131
- Koca , N.,H. Burdurlu and F.Karadeniz (2003). Kinetics of non-enzymatic browning reaction in citrus juice concentration during storage. Turk . J.Agric. Forest., 27 : 353 – 360 .
- Nagy , S., P. Shaw and M.Veldhuis (1977).Citrus Science and Technology, Vol(1) AVI. Pub . Co. Wesport, CT . USA.
- Nuray, K., S. Handel and K.Feryal (2003).Kinetic of nonenzymatic browning reaction in citrus juice concentrates during storage ,Turk . J. Agric . 27:353 – 360.
- Passy , N. and C.Mannheim (1979). The effect of deaeration on quality of concentrated grapefruit juice . In " Tropical food : Chemistry and Nutrition . Vol (1) (G.E. Inglet and G.Charalarubous , ed).p. 141– 150 . Academic Press , New York .
- Ranganna, S. (1977). Manual of Analysis of Fruit and Vegetable products, Tata McGraw Hill , New Delhi , India.
- Robertson , G. and C. Samaniego (1986). Effect of initial dissolved oxygen levels on the degradation ascorbic acid and the browning of lemon juice during storage . J. Fd.Sci. ,51(1) : 184 – 187 .
- Robertson , G. and C.Samaniego (1990). Effect of soluble solids and temperature on ascorbic acid degradation in lemon juice stored in glass bottles . J. Fd. Qual . , 131 : 361 – 374.
- Roig , M., J.Bello , Z. Rivera. and J. Kennedy (1999).Studies on the occurrence of nonenzymatic browning during storage of citrus juice. Fd. Res.Int.,32 (9) : 609 – 619 .
- SAS. (1982). Statistical Analysis System . SAS institute Inc., USA.
- Wong , M.and D.Stanton (1989). Nonenzymatic browning in kiwifruit juice concentrate system during storage . J. Fd Sci., 54 (3) : 669 – 673.