

تطور الاسمرار غير الأنزيمي لعصير الليمون الحامض المركز باستخدام النمذجة خلال الخزن  
مازن محمد إبراهيم الزبيدي  
عدي حسن علي الجماس  
قسم علوم الأغذية والتقانات الاحيائية – كلية الزراعة والغابات – جامعة الموصل

### الخلاصة

حضرت أنظمة نموذجية مشابهة لعصير الليمون الحامض المركز (٥٠%) والمختلفة التركيب في بعض المكونات (حامض الاسكوريك ، سكر مختزل و احماض امينية) التي يظن أن لها دور في تكوين الصبغات البنية (الميلانويدات)، و خزنت في درجتى الحرارة ٢٥ و ٣٥ م لمدة ١٢ أسبوع، أوضحت النتائج أن المسار التفاعلي الأساسي لتكوين الصبغات البنية في هذا النوع من الأوساط الغذائية المرتفعة الحموضة هو مسار هدم حامض الأسكوريك بدلا من الهدم الحامضي للسكريات المختزلة ومسار هدم سترايكر للأحماض الأمينية.

### المقدمة

يعد الاسمرار Browning ظاهرة غير مرغوب فيها لكثير من منتجات الفواكة والخضراوات، وفيما يتعلق بعصير الليمون الحامض المركز، فإن الاسمرار المتوقع حدوثه فيه في أثناء تصنيعه وخزنه هو الاسمرار غير الأنزيمي Nonenzymatic browning، وأنواعه: تفاعل ميلارد والتفاعلات البنية لحامض الاسكوريك وكرملة السكريات وتكوين الريدكتونات، مما يؤدي الى خفض القيمة الغذائية وتغير اللون واكساب المنتج النكهة غير المرغوب فيها، ويعد دليل الاسمرار Brown index مقياساً لمدى تطور الاسمرار غير الأنزيمي من خلال تقدير كثافة الصبغات البنية (الميلانويدات Melanoidins). بين Nagy وآخرون (١٩٩٢) في وصفهم لهذه الصبغات بانها تتكون من نماذج معقدة تتغير صفاتها مع تغير درجة الحرارة ومدة الخزن، وأن قسم منها غير ثابتة و تختفي، والقسم الآخر ثابتة وغير قطبية وتزداد كثافتها مع اطالة مدة الخزن. ذكر Deman (١٩٩٠) أن المصادر الأولية Precursor للصبغات البنية هي السكريات المختزلة والأحماض الأمينية وحامض الأسكوريك، ولاحظ كل من Robertson و Samaniego (١٩٩٠) و Roig وآخرون (١٩٩٩) أن العوامل المؤثرة في تطور الصبغات البنية في عصائر الحمضيات هي تركيز المكونات السابقة الذكر والأس الهيدروجيني وتركيز العصير ووجود الأوكسجين وخطوات التصنيع ودرجة حرارة الخزن ومدته، ولأن الاسمرار غير الأنزيمي ينتج من تفاعلات معقدة، فقد أجريت بعض الدراسات لمعرفة أسباب هذه الظاهرة في عصائر الحمضيات ومنها المركزة تحت ظروف مختلفة (Bhalerao، ١٩٩٣، و Koca وآخرون، ٢٠٠٣)، ولكون هذه الظاهرة تؤدي الى خفض نوعية العصير المركز، ولقلة البيانات حول ثباتيته في أثناء التصنيع والخزن، ولاختلاف نتائج الأبحاث بعضها مع البعض، فقد استهدفت هذه الدراسة التعرف على المسار التفاعلي الأساس لتكوين الصبغات البنية من خلال تحضير أنظمة نموذجية Model Systems مشابهة لعصير الليمون الحامض المحلي المركز، تختلف في تركيبها من المكونات التي يظن أنها تساهم في تكوين الصبغات البنية خلال الخزن في ٢٥ و ٣٥ م لمدة ١٢ أسبوع، ولغرض توفير بيانات لافادة المصنعين منها مستقبلاً.

### مواد و طرق البحث

تم تحضير النظام المشابه استناداً إلى طريقة Stanton و Wong (١٩٨٩)، وبعد التعرف على مكونات عصير الليمون الحامض المحلي الطازج، حيث تكون النظام من المكونات الآتية: حامض الستريك ٥.٣% و فركتوز ٢.٠٠% و سكروروز ٠.٨٦% و الارجنين ٠.٢٤% و حامض الاسبارتيك ٠.٢٤% و حامض الاسكوريك ٠.٣١% و سترات البوتاسيوم ٠.٧%، وحضرت عينات الأنظمة المركزة المستخدمة في هذه الدراسة كما يأتي:-

١- نظام أحتوى على المكونات السابقة الذكر، ركز في جهاز التركيز بالتفريغ (المبخر الدوار) المجهز من قبل شركة Hiedolf بدرجة حرارة ٤٠ م لحين الوصول إلى تركيز حوالي ٥٠% مواد صلبة ذائبة كلية، ثم عبأ مباشرة في قتان زجاجية سعة الواحدة منها ١٣٠ مل مع ترك فراغ

راسي نسبته ١٠% ، غلقت بسدادات لدنية ، وبردت مباشرة بماء بارد جار ، وخزنت في درجتي الحرارة ٢٥ و ٣٥ م لمدة ١٢ أسبوع.

٢- نظام أحتوى على المكونات المذكورة في فقرة (١) مع استبدال السكر المختزل بالسكر الكحولي المانيتول ، وأجريت له خطوات التركيز والتعبئة والغلق والتبريد والخزن كما في فقرة (١).

مستل من رسالة ماجستير للباحث الثاني

تاريخ تسلم البحث ٢٣ / ٣ / ٢٠٠٥ وقبوله ١٥ / ٦ / ٢٠٠٥

٣- نظام أحتوى على المكونات المذكورة في فقرة (١) مع عدم إضافة الحامضين الأمينيين الأرجنين والأسبارتيك ، وأجريت له خطوات التركيز والتعبئة والغلق والتبريد والخزن كما في فقرة (١).

٤- نظام أحتوى على مكونات المذكورة في فقرة (١) مع عدم إضافة الحامضين الأمينيين الأرجنين والأسبارتيك وحامض الأسكوربيك ، وأجريت له خطوات التركيز والتعبئة والغلق والتبريد والخزن كما في الفقرة (١).

٥- نظام أحتوى على المكونات المذكورة في فقرة (١) مع عدم إضافة حامض الأسكويك وأجريت له خطوات التركيز والتعبئة والغلق والتبريد والخزن كما في فقرة (١) . وأجريت التحليلات لعينات الأنظمة بعد كل ٤ أسابيع من الخزن في درجتي الحرارة ٢٥ و ٣٥ م وبثلاث مكررات ، حيث قدر الـ pH باستخدام جهاز pH – Meter ذي النوع philips وفي درجة حرارة ٢٠ م طبقاً لما ورد في AOAC (١٩٨٠) ، وقدرت قيم دليل الأسمرار باستخدام جهاز Spectronic – 20 نوع 6300 – Jenway وعند طول موجي قدره ٤٢٠ نانومتر وكما ورد في Nagy و Klim (١٩٨٨) ، وحلت النتائج إحصائياً باستخدام التصميم العشوائي الكامل في تجربة عاملية CFRD ، وأجري اختبار دنكن للمقارنة بين المتوسطات عند مستوى معنوية ٥% ، وبأستخدام برنامج التحليل الإحصائي SAS (١٩٨٢).

#### النتائج والمناقشة

يلاحظ من الجدول (١) حدوث زيادة معنوية في قيم دليل الأسمرار لعينات الأنظمة ١ و ٢ و ٣ المركزة في اثناء الخزن في ٢٥ و ٣٥ م ، ويعزى هذا الى تكون كميات كبيرة من المركبات الكربونيلية الفعالة الوسطية من هدم بعض مكونات الأنظمة ( حامض الاسكوربيك ، احماض امينية و سكريات مختزلة) ، وبدورها أدت الى زيادة معدل تكوين الصبغات البنية (Raghavan و آخرون ، ١٩٩٩) ، في حين لم يلاحظ فروق معنوية في قيم دليل الأسمرار للنظامين المركزيين ٤ و ٥ عند خزنهما في ٢٥ م ، بينما لوحظ حدوث زيادة معنوية في قيم دليل الأسمرار لهذين النظامين عند خزنهما في ٣٥ م ، وقد يعزى هذا الى أن مساهمة الأحماض الأمينية والسكريات المختزلة في تفاعلات الأسمرار غير الأنزيمية في عصائر الحمضيات ضئيلة في درجات الحرارة المنخفضة (٢٥ م) ، الا أنه يمكن أن تحفز بتركيز النظام ورفع درجة حرارة الخزن (Bhalerao ، ١٩٩٣) . وأوضحت النتائج أن مقدار الزيادة في قيم دليل الأسمرار لعينات الأنظمة المركزة ١ و ٢ و ٣ أعلى معنوياً مقارنة بهذه القيم للنظامين ٤ و ٥ عند الخزن في ٢٥ و ٣٥ م ، ويعزى هذا الى أختلاف تركيب الأنظمة من المركبات المكونة لها ، حيث أن النظامين ٤ و ٥ لا يحتويان في تركيبهما على حامض الأسكوربيك مقارنة بالأنظمة ١ و ٢ و ٣ التي احتوت في تركيبها على حامض الأسكوربيك ، وتدلل هذه النتائج أن حامض الأسكوربيك هو مساهم أساسي في تكوين الصبغات البنية في هذا النوع من المنتجات الغذائية المرتفعة الحموضة ( تراوحت قيم الـ pH لعينات الأنظمة كافة خلال الخزن في ٢٥ و ٣٥ م بين ٢.٣٧ – ٢.٤٨) ، وأن المكونات الأخرى مثل السكريات المختزلة والأحماض الأمينية قد تساهم في مسارات تفاعلية أخرى مثل تكوين النكهة غير المرغوب فيها (Handwerck و Coleman ، ١٩٨٨ او lee و nagy ، ١٩٨٨) ، وأوضحت النتائج في الجدول نفسه أن قيم دليل الأسمرار للأنظمة المركزة ١ و ٢ و ٣ (المحتوية على حامض الأسكوربيك) خلال الخزن في ٢٥ أو ٣٥ م كانت متقاربة فيما بينها ، وأن الأنظمة المركزة ٤ و ٥ (لا تحتوي على حامض الأسكوربيك) أيضاً لها قيم متقاربة فيما بينها خلال الخزن في ٢٥ أو ٣٥ م.

الجدول (١) : تطور قيم دليل الأسمرار للمشابهات المركزة (المختلفة التركيب) خلال الخزن.

رقم النظام	بعد الشهر الاول من الخزن		بعد الشهر الثاني من الخزن		بعد الشهر الثالث من الخزن	
	م <sup>٢٥</sup>	م <sup>٣٥</sup>	م <sup>٢٥</sup>	م <sup>٣٥</sup>	م <sup>٢٥</sup>	م <sup>٣٥</sup>
١م	ح ٠.١٩	هـ ٠.٣٤	ز ٠.٢٦	ج ٠.٤٩	هـ ٠.٣٥	أ ٠.٦٤
٢م	ح ٠.١٨	هـ ٠.٣١	ز ٠.٢٤	ج ٠.٤٤	هـ ٠.٣١	أ ٠.٥٦
٣م	ح ٠.١٩	هـ ٠.٣٢	ز ٠.٢٥	ج ٠.٤٦	هـ ٠.٣٣	أ ٠.٦٠
٤م	ك ٠.٠٢	ك ٠.٠٤	ك ٠.٠٣	ي ٠.٠٥	ي ٠.٠٤	ي ٠.٠٦
٥م	ك ٠.٠٣	ي ٠.٠٧	ي ٠.٠٥	ي ٠.١٠	ي ٠.٠٨	ط ٠.١٤

قيمة دليل الاسمرار للمشابهاة الطازجة = ٠.٠٢ امتصاص ٤٢٠ نانومتر.  
 م = مشابه عصير الليمون المركز (القراءات تمثل مابعد التخفيف) والمعدلات المتبوعة بحروف متشابهة ضمن الصف الواحد لا تختلف عن بعضها معنويا عند مستوى احتمال ٥ %.

تبيين النتائج في جدول (٢) أن معدل تكون الصبغات البنية من خلال مسار الهدم الحامضي للسكريات المختزلة لعينات الأنظمة ١ و٣ و٤ و٥ المركزة بعد ١٢ أسبوع من الخزن في م<sup>٢٥</sup> ، بلغت ٠.٠٠١٦ امتصاص ٤٢٠ نانومتر/ أسبوع ، والنسبة المئوية لمساهمتها في تكوين الصبغات البنية (المحسوبة نظرياً) ٥.٨٤ و ٦.٦٣ و ١٠٠ و ٣٢.٦٥% على التوالي، بينما بلغ معدل تكونها من خلال هذا المسار ولعينات الأنظمة ذاتها بعد ١٢ أسبوع من الخزن في م<sup>٣٥</sup> ٠.٠٠٣٣ امتصاص ٤٢٠ نانومتر /أسبوع ، والنسبة المئوية لمدى مساهمتها في تكوين الصبغات البنية (المحسوبة نظرياً) ٦.٤١ ، ٧.٣٥ ، ١٠٠ ، و ٣٣.٣٣% ، على التوالي ، توضح هذه النتائج أن عملية التركيز وما يتبعها من زيادة في الحموضة للأنظمة ٣ و ٤ و ٥ التي احتوت في تركيبها على السكريات المختزلة ، زادت فرصة مساهمتها في تكوين الصبغات البنية من خلال المسار الهدمي المحفز بالحامض ، إلا أن النتائج أوضحت أن أقل القيم لمعدل تكون الصبغات البنية في الأنظمة المركزة وجد في النظام (٤) والذي احتوى في تركيبه على السكريات المختزلة بعد أستبعاد حامض الأسكوربيك والأحماض الأمينية ، مما يدل على المساهمة الضئيلة لهذا النوع من المركبات في تكوين الصبغات البنية ، حيث أن السكريات المختزلة تحتاج الى ظروف قاسية من حرارة عالية و pH منخفض لكي يتم هدمها بمعدلات متسارعة (Fennema، ١٩٨٥)، وتبين النتائج في الجدول نفسه ان معدل تكوين الصبغات البنية من خلال مسار هدم سترايكر للأحماض الأمينية في الأنظمة ١ و٢ و٥ المركزة بعد ١٢ أسبوع من الخزن في م<sup>٢٥</sup> ، بلغت ٠.٠٠٣٣ امتصاص ٤٢٠ نانومتر / اسبوع ، ونسبة

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

رقم النظام	نوع المسار التفاعلي	معدل تكوين الصبغات البنية ودرجة الحرارة ( م <sup>°</sup> )	
		م <sup>٢٥</sup>	م <sup>٣٥</sup>
١	هدم حامض الاسكوربيك	٠.٠٢٢٥	٠.٠٤١٦
	نسبة المساهمة	% ٨٢.١٢	% ٨٠.٧٧
	هدم السكريات المختزلة	٠.٠٠١٦	٠.٠٠٣٣
	نسبة المساهمة	% ٥.٨٤	% ٦.٤١
	هدم سترايكر	٠.٠٠٣٣	٠.٠٠٦٦
	نسبة المساهمة	% ١٢.٠٤	% ١٢.٨٢
٢	المعدل الكلي	٠.٠٢٧٤	٠.٠٥١٥
	هدم حامض الاسكوربيك	٠.٠٢٢٥	٠.٠٤١٦
	نسبة المساهمة	% ٨٧.٢١	% ٨٦.٣١
	هدم سترايكر	٠.٠٠٣٣	٠.٠٠٦٦
	نسبة المساهمة	% ١٢.٧٩	% ١٣.٦٩
	المعدل الكلي	٠.٠٢٥٨	٠.٠٤٨٢

٠.٠٤١٦	٠.٠٢٢٥	هدم حامض الاسكوريك	٣
% ٩٢.٦٥	% ٩٣.٣٦	نسبة المساهمة	
٠.٠٠٣٣	٠.٠٠١٦	هدم السكريات المختزلة	
% ٧.٣٥	% ٦.٦٤	نسبة المساهمة	٤
٠.٠٤٤٩	٠.٠٢٤١	المعدل الكلي	
٠.٠٠٣٣	٠.٠٠١٦	هدم السكريات المختزلة	
% ١٠٠	% ١٠٠	نسبة المساهمة	٥
٠.٠٠٣٣	٠.٠٠١٦	المعدل الكلي	
٠.٠٠٣٣	٠.٠٠١٦	هدم السكريات المختزلة	
% ٣٣.٣٣	% ٣٢.٦٥	نسبة المساهمة	٥
٠.٠٠٦٦	٠.٠٠٣٣	هدم ستريكر	
% ٦٦.٦٧	% ٦٧.٣٥	نسبة المساهمة	
٠.٠٠٩٩	٠.٠٠٤٩	المعدل الكلي	

معدل تكوين الصبغات البنية (امتصاص ٤٢٠ نانومتر/اسبوع) مساهمته النظرية في تكوين الصبغات البنية ١٢.٠٤ و ١٢.٧٩ و ٦٧.٣٥ %، على التوالي ، وبلغ معدل تكونها للأنظمة ذاتها وبعد ١٢ أسبوع من الخزن في ٣٥ م<sup>٣</sup> ٠.٠٠٦٦ امتصاص ٤٢٠ نانوميتر / أسبوع ، وبلغت نسبة مساهمته في تكوينها ١٢.٨٢ و ١٣.٦٩ و ٦٦.٦٧ %، على التوالي ، وتدل هذه القيم على أن مسار هدم سترايكر للأحماض الأمينية في هذا النوع من الأنظمة المركزة وخلال الخزن في ٢٥ و ٣٥ م<sup>٣</sup> ، ذو تأثير قليل الأهمية في تكوين الصبغات البنية وتطور ظاهرة الاسمرار غير الانزيمي فيها ، ويتفق هذا مع ما ذكره Ashoor و Zent (١٩٨٤) من ان تفاعل ميلارد (تفاعل السكريات المختزلة مع الأحماض الأمينية) غير معنوي في الاوساط الغذائية ذات pH أقل من ٤ .

أوضحت النتائج من الجدول ذاته ان معدل تكون الصبغات البنية للأنظمة ١ و ٢ و ٣ المركزة ومن خلال مسار هدم حامض الاسكوريك في نهاية مدة الخزن في ٢٥ م<sup>٣</sup> ، بلغت ٠.٠٢٢٥ امتصاص ٤٢٠ نانوميتر /أسبوع ، وبلغت نسبة مساهمته في تكوينها ٨٢.١٢ و ٨٧.٢١ و ٩٣.٣٦ % على التوالي ، و بلغ معدل تكونها ونسبة مساهمته في تكوينها في نهاية مدة الخزن في ٣٥ م<sup>٣</sup> ، ٠.٠٤١٦ امتصاص ٤٢٠ نانوميتر /اسبوع، و ٨٠.٧٧ و ٨٦.٣١ و ٩٢.٦٥ % على التوالي ، ويتضح من هذه النتائج ، أن أعلى معدل لتكوين الصبغات البنية كان في النظام (١) سواء عند الخزن في ٢٥ أو ٣٥ م<sup>٣</sup> ، ويعزى هذا الى ان تكوين الصبغات البنية في هذا النظام (١) هو حصيلة المسارات التفاعلية للهدم الحامضي للسكريات المختزلة وهدم سترايكر للأحماض الأمينية ومساري هدم حامض الاسكوريك هوائياً (الأكسدة) و لاهوائياً (المحفز بالحامض)، ويتضح ايضاً ان أعلى مساهمة لتكوين الصبغات البنية في هذا النوع من الأنظمة المشابهة لتكوينها في النظام (١) هو حصيلة المحلل المحلي المركز ، كان من خلال مسار هدم حامض الاسكوريك ، وهذا ما لاحظناه من نتائج قيم دليل الاسمرار والمعدل الكلي لتكوين الصبغات البنية للأنظمة المركزة ١ و ٢ و ٣ مقارنة بالنظامين ٤ و ٥ ، ويستدل من هذه النتائج ان المكون الأساسي المسؤول عن تطور ظاهرة الاسمرار غير الانزيمي في هذا النوع من الاوساط الغذائية المرتفعة الحموضة والمشباهة لعصير الليمون الحامض المركز هو حامض الاسكوريك ، ويتفق هذا مع ما ذكره Koca وآخرون (٢٠٠٣) من ان لحامض الاسكوريك دور أساس في تكوين الصبغات البنية في عصائر البرتقال واليوسفي المركزة في اثناء الخزن في درجات حرارة بين ٢٨ - ٣٧ م<sup>٣</sup> ولمدة ثمانية أسابيع.

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

M.M.Al Zubaidy                      U.H.Al-Jamaa's

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

## ABSTRACT

Synthetic model systems of concentrated lemon juice (50%) were prepared with different contents of some compounds (Ascorbic acid ,Reducing Sugar , 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 pigments formation pathway in this highly acidic synthetic model system (pH < 2.5) was ascorbic acid degradation rather than reducing sugar acid decomposition and strecker decomposition of amino acid.

### المصادر

- Ashoor, S and J. Zent (1984). Maillard browning of common amino acids and sugars. *J. Fd. Sci.*, 49 : 1206-1209.
- Association of Official Analytical Chemist. AOAC(1980) .Official methods of analysis ,Washington,D.C.
- Bhalerao, S.(1993). A factorial approach to identify reactive constituent and their interactions in multi-component highly acidic model systems simulating lime juice concentrate .*J. Sci. Fd. Agric.*,63 : 91-94.
- Demian ,J.M. (1990).Principles of food chemistry .AVI Pub.Co.,Westport,CT.
- Fennema,O.R. (1985).Food chemistry .Marcel Dekker.Inc.,N.Y.
- Handwerck,R.and R.Coleman (1988). Approaches to the citrus problem.*J.AgricFd.Chem.*36:231-236.
- Klim ,M.and S. Nagy (1988). An improved method to determine nonenzymatic browning in citrus juices.*J.Agric.Fd.Chem.*,37(6):127-131.
- Koca ,N.,H.Burdurlu and F.Karadeniz(2003).kinetics of nonenzymatic browning reaction in citrus juice concentrates during storage .*Turk.J.Agric.forest* ,27 : 353 – 360.
- Lee,H.and S. Nagy (1988).Relationship of sugar degradation to detrimental in citrus juice quality.*Fd.Tech.*,Nov:91-97.
- Nagy ,S.,R.Rouseff ,J.Fisher and H. Lee(1992).HPLC separation and spectral characterization of browning pigments from white grapefruit juice stored in glass and cans.*J.Agric Fd.Chem.*,40(1):27-31.
- Raghavan ,G.,B.Marquis ,F.Lamarche and P.Fustier (1999).Nonenzymatic browning studies using electrolytic cell. Proceedings of the 99 international conference on agricultural engineering .Beijing.China ,December IV,15.
- Ranganna,S(1977).Manual of analysis of fruit and vegetable products .Tata Mc Graw Hill,India.
- 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.*, 13 :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. International* ,32(9) : 609-619.
- SAS (1982).Statistical analysis system. SAS institute Inc.,U.S.A.

Wong, M. and D. Stanton (1989). Nonenzymatic browning in kiwifruit juice concentrate system during storage. *J. Food Sci.*, 54(3):669-673.