

تأثير ثنائي أكسيد الكبريت في حركية هدم حامض الأسكوربيك في مشابه محاكى لعصير البرتقال الطبيعي

رجب أبراهيم حميد الدوسكي
المعهد التقني / دهوكمازن محمد أبراهيم الزبيدي
قسم علوم الأغذية/كلية الزراعة والغابات/ جامعة الموصل

الخلاصة

حضرت مشابهات محاكية لعصير البرتقال الطبيعي المحلي (*Citrus sinensis var local*) ذي التركيز الاعتيادي ١٣% (مواد صلبة ذائبة) وتراكيز مختلفة من ثنائي أكسيد الكبريت (١٠٠ و ٢٠٠ و ٣٠٠ و ٤٠٠ جزء بالمليون)، و خزنت في ٢٠ و ٣٠ و ٤٠ م^٥ لمدة أربعة أشهر، وأوضحت النتائج أن زيادة درجة حرارة ومدة الخزن أدت إلى خفض كمية حامض الأسكوربيك، وان زيادة تركيز ثنائي أكسيد الكبريت للعينات أدى الى زيادة ما يحتفظ به من حامض الأسكوربيك. أوضحت نتائج قيم بعض المؤشرات لحركية هدم حامض الأسكوربيك للمشابهات المضاف إليها ثنائي أكسيد الكبريت أن رتبة التفاعل لهدم حامض الأسكوربيك هي من الرتبة الأولى مع انخفاض قيم ثابت التفاعل (K) لهدمه بزيادة تركيز ثنائي أكسيد الكبريت، في حين زادت قيم هذا الثابت بزيادة درجة حرارة الخزن، وازدادت قيم طاقة التنشيط (E_a) بزيادة تركيز ثنائي أكسيد الكبريت، وازدادت قيم معامل الحرارة (Q_{10}) بزيادة درجة حرارة الخزن بمقدار ١٠ م^٥، وازدادت مدة صلاحية الخزن بزيادة تركيز ثنائي أكسيد الكبريت في حين انخفضت بزيادة درجة حرارة الخزن. استدل من نتائج هذه الدراسة ان زيادة تركيز ثنائي أكسيد الكبريت وخفض درجة الحرارة ادى الى انخفاض هدم حامض الاسكوربيك وزيادة مدة صلاحية هذه العصائر.

المقدمة

يعتبر استخدام المركبات الكبريتية من الطرق الناجحة للسيطرة على العديد من التفاعلات غير المرغوب فيها وخاصة ظاهرة الاسمرار سواء الأنزيمي أو غير الأنزيمي، استخدمت الكبريت منذ القدم ولا تزال في حفظ الكثير من المنتجات الغذائية (Roberts و Samaniego، ١٩٩٠ والأسوداخورن، ١٩٩٣)، بين McWeeny (١٩٨١) أن أكسيد الكبريت SO_2 وأملاح الكبريت من أرخص المواد المستخدمة لأعاقه الاسمرار الأنزيمي، ويستخدم SO_2 أما على هيئة غاز أو على هيئة سائل تحت ضغط أو كمحلول لأحد أملاحه، ومن أكثر أملاح الكبريت استخداما هو كبريتيت الصوديوم وتشكل نسبة SO_2 فيه ٨٢,٥٠ %، ويعتمد اختيار التركيز المناسب من ثنائي أكسيد الكبريت المضاف الى الغذاء على مصدره وتركيب الغذاء وال pH، ويتواجد ثنائي أكسيد الكبريت عند إضافته للغذاء في ثلاث صور هي حامض الكبريتوز H_2SO_3 وأيون الباى كبريتيت HSO_3^- وأيون الكبريتيت SO_3^{2-} ، ويعد حامض الكبريتوز H_2SO_3 حامضا ضعيفا وهو الصورة المفضلة للقيام بتنشيط الاسمرار غير الأنزيمي (تفاعل ميلارد Maillard). يوجد الكبريتيت في هيئة H_2SO_3 في مدى pH ١,٧ - ٥,١، يستنتج من هذا أن فعالية تكون في الوسط الحامضي، حيث يتطلب إضافة كميات أكبر منه كلما ارتفع ال pH (McWeeny، ١٩٨١ و Ough، ١٩٨٦)، وبين Bolin و Steel (١٩٨٧) أن الكبريتيت من المواد المسموح باستخدامها مع الأغذية ضمن مدى معين بالرغم من حساسية بعض الأفراد لها، وقد ذكر Roberts و McWeeny (١٩٧٢) أنه يجب ألا تزيد كمية الكبريتيت في عصير الحمضيات المعب عن ٢٥٠ جزء بالمليون، وذكر إيرشر (١٩٨٧) أن التراكيز المسموح بإضافتها من الكبريتيت الى عصير الحمضيات بين ٢٥٠ - ٥٠٠ جزء بالمليون، وبين Morris و Sapers (١٩٩٨) أن إدارة الأغذية والأدوية الأمريكية (FDA) سمحت بأن تكون كمية الكبريتيت المضافة إلى عصير الفواكه والبطاطا المجففة والفواكه المجففة ب ٣٠٠ و ٥٠٠ و ٢٠٠٠ جزء بالمليون على التوالي. ذكر Kacem وآخرون (١٩٨٧) أن لحامض الأسكوربيك دور مهم في حدوث ظاهرة الاسمرار غير الأنزيمي في عصير البرتقال وخاصة بوجود الأوكسجين والأحماض

الأمينية، أن أضافه الكبريتيت إلى الأغذية تقلل أو تحمي بعض العناصر الغذائية ومنها حامض الأسكوربيك من الأكسدة، حيث يعتبر الكبريتيت مادة كاسحة للأوكسجين والجذور الحرة ويتفاعل مع بيروكسيد الهيدروجين المتكون من أكسدة حامض الأسكوربيك مما يؤدي إلى إيقاف عملية أكسدته، كما أن أيون البايب الكبريتيت (HSO_3) يتحد مع المجاميع الفعالة للسكريات المختزلة ويعيق تكثفها مع المجاميع الأمينية ويمنع من أستمرارية تفاعل ميلارد (White و Ough، ١٩٧٣ و Bluestern و Labuza، ١٩٧٧ و Wedzicha، ١٩٨٤). لاحظ Steel و Bolin (١٩٨٧) أن مدة أعاققة ظهور الاسمرار في العينات المكبرتة غير المهواة كانت أطول مقارنة بالمكبرتة المهواة ولمدة ٨ أسابيع في دراستهما على معاملة شرائح التفاح بالكبريتيت بتركيز ١٨٠ جزء بالمليون، وذكر Ough و Crowel (١٩٨٧) أن كمية الكبريتيت الكلي في عصير العنب المعرض للهواء أقل مقارنة بكميته في العينات المكبرتة المزال منها الهواء والمعاملة بالنتروجين وأن انخفاض كمية الكبريتيت في العينات المعاملة به أدى إلى ظهور الصبغات البنية خلال الخزن بدرجة حرارة ٢٤ م° لمدة ١٤ شهر، وذكر Fathi وآخرون (٢٠٠٤) أن الفقد في كمية حامض الأسكوربيك كانت أقل في العينات المكبرتة مقارنة بالعينات غير المكبرتة عند تجفيف ثمار البرقوق باستخدام الطاقة الشمسية، أن الغاية من هذه الدراسة هو إيجاد بعض المؤشرات لحركية هدم حامض الأسكوربيك في مشابهات محاكية لعصير البرتقال الطبيعي والمضاف إليه تراكيز مختلفة من الكبريتيت .

مواد البحث وطرقه

تم تحضير المشابه المحاكي لعصير البرتقال الطازج (*Citrus sinensis var local*) واستنادا لما ذكره Wong و Stanton (١٩٨٩) وبعد التعرف على مكونات العصير الطبيعي، إذ تكون المشابه من المكونات التالية: سكروز ٤,٨% وكلوكوز ٢,٦% وفركتوز ٢,٦% وحامض أستريك ١,١% وسترات البوتاسيوم ٠,٧% وحامض الأسكوربيك ٠,٤٢% وحامض الأسبارتيك ٠,٣١% والأرجنين ٠,٣١% و بنزوات الصوديوم ٠,٠١% لمنع نمو الأعفان والخمائر (Christin و Gordon، ١٩٩٠)، وأضيف المانيتول (سكر كحولي) للوصول إلى تركيز ١٣% (مواد صلبة ذائبة)، وحضرت المشابهات المستخدمة في الدراسة كما يلي:

١- مشابه أحتوى على جميع المكونات سابقة الذكر وأجريت عليه خطوات البسترة والتعبئة في قناني زجاجية حجم ١٣٠ مل مع ترك فراغ رأسي ١٠% ثم الغلق المحكم بسدادات لدنة مغلقة بالألمنيوم والتبريد والخزن في ٢٠ و ٣٠ و ٤٠ م° لمدة أربعة أشهر (المقارنة).

٢- مشابه أحتوى على جميع المكونات سابقة الذكر في الفقرة (١) مع إضافة كبريتيت الصوديوم للوصول إلى تركيز SO_2 فيه ١٠٠ جزء بالمليون وتمت خطوات البسترة والغلق والخزن كما في أعلاه.

٣- مشابه أحتوى على جميع المكونات سابقة الذكر في الفقرة (١) مع إضافة كبريتيت الصوديوم للوصول إلى تركيز SO_2 فيه ٢٠٠ جزء بالمليون وتمت خطوات البسترة والغلق والخزن كما في أعلاه.

٤- مشابه أحتوى على جميع المكونات سابقة الذكر في الفقرة (١) مع إضافة كبريتيت الصوديوم للوصول إلى تركيز SO_2 فيه ٣٠٠ جزء بالمليون وتمت خطوات البسترة والغلق والخزن كما في أعلاه.

٥- مشابه أحتوى على جميع المكونات سابقة الذكر في الفقرة (١) مع إضافة كبريتيت الصوديوم للوصول إلى تركيز SO_2 فيه ٤٠٠ جزء بالمليون وتمت خطوات البسترة والغلق والخزن كما في أعلاه.

قدر محتوى المشابهات من حامض الأسكوربيك، وبتلات مكررات كما ذكر من قبل Anonymous (٢٠٠٥)، وحللت النتائج إحصائياً باستخدام التصميم العشوائي الكامل في تجربة عاملية CRD وباستخدام اختبار دنكن للمقارنة بين المتوسطات عند مستوى معنوية ٠,٠٥ وباستخدام برنامج التطبيق الإحصائي للعلوم الاجتماعية (الزغبي والطلافة، ٢٠٠٣). تم تقدير قيم بعض المؤشرات لحركية هدم حامض الأسكوربيك (Kinetic parameters values of ascorbic acid degradation) ولجميع العينات، وتضمنت تحديد رتبة التفاعل بطريقة المحاولة وذلك بعرض النتائج بيانياً، و حساب ثابت التفاعل

لهدم حامض الأسكوربيك (K) من أنحدار الخط المستقيم للعلاقة البيانية بين $\ln(A)$ ومدة الخزن اعتماداً على ما وجدناه من كون رتبة التفاعل من الرتبة الأولى وطبقاً لما ذكره Nuray وآخرون (٢٠٠٣)، وتم تقدير قيم طاقة التنشيط (E_a) باستخدام المعادلة التي ذكرها Jerome و Samuel (١٩٧٤): الميل = طاقة التنشيط / ($R \times 2,303$)، ثابت الغاز = $8,314$ جول/مول درجة حرارة بالمطلق وقدرت قيم المعامل الحراري (Q_{10}) باستخدام المعادلة التي ذكرها Nuray وآخرون (٢٠٠٣): المعامل الحراري = $(K_2 - K_1) / (T_2 - T_1) / 10$ ، إذ تمثل T_1 و T_2 درجة الحرارة بالمطلق و K_1 و K_2 ثابت التفاعل لهدم حامض الأسكوربيك في T_1 و T_2 ، وتم إيجاد الوقت النصف $T_{1/2}$ باستخدام المعادلة التالية وطبقاً لما ذكره Jerome و Samuel (١٩٧٤) وهي: $T_{1/2} = 0,693 / K$ إذ يمثل K ثابت التفاعل لهدم حامض الأسكوربيك و $0,693$ اللوغاريتم الطبيعي للعدد ٢، وتم تقدير معامل التردد (A) حسب المعادلة التي ذكرها Jerome و Samuel (١٩٧٤) هي: معامل التردد = $A^{(1/e)}$ ، إذ تمثل e رقم أبلير (أساس اللوغاريتم الطبيعي = $2,718$)، ويمثل I التقاطع، وتم الحصول على قيم I من معادلة الخط المستقيم للعلاقة الخطية بين $\ln K$ مقابل مقلوب درجة الحرارة بالمطلق وباستخدام نظام Excel (2003)، وتم حساب مدة صلاحية الخزن لدرجات الحرارة بين 5 إلى 50 °م استناداً للمعادلة التي ذكرها Al- Zubaidy و Khalil (٢٠٠٧) وباستخدام نظام Excel (٢٠٠٣) وهي: مدة الصلاحية = $e^{((100/P)\ln(-\ln(-I+T^2/S))}$ ، إذ يمثل S الميل و T درجة الحرارة بالمطلق و I التقاطع و p النسبة المئوية لما يحتفظ به من حامض الأسكوربيك.

النتائج والمناقشة

من الجدول (١) يتبين أن أعلى محتوى من حامض الأسكوربيك كان للمشابهات المكبرته وتقل الفروقات المعنوية لكميته في عينات المشابهات بزيادة تركيز الكبريتيت في درجات الحرارة المستخدمة و خلال مدة الخزن، ويعزى هذا إلى كون الكبريتيت مادة كاسحة للأوكسجين وعامل مختزل في ان واحد مما يؤدي إلى إزالة الظروف التأكسدية لهدم حامض الأسكوربيك (Ough، ١٩٨٦)، وتشير النتائج من الجدول ذاته إلى حدوث انخفاض معنوي في كمية حامض الأسكوربيك للمشابهات المختلفة خلال الخزن لمدة أربعة أشهر مقارنة مع العينات الطازجة، وهذا يوضح أن لإطالة مدة الخزن تأثير معنوي في اختزال محتوى العينات من حامض الأسكوربيك، بينت النتائج من نفس الجدول وجود تأثير معنوي لزيادة درجة حرارة الخزن في مقدار ما يحتفظ به من حامض الأسكوربيك، إذ لوحظ أن نسبة الفقد ازدادت بزيادة درجة حرارة الخزن وكانت أعلى نسبة اختزال في العينات المخزنة في درجة حرارة 40 °م، ويعزى هذا إلى أن زيادة درجة حرارة وسط التفاعل (الخزن) حفزت من هدم حامض الأسكوربيك هوائياً أو لاهوائياً وهذا يتفق مع مآذره Roos و Himberg (١٩٩٤) من أن زيادة درجة حرارة خزن عصائر الحمضيات بمقدار 10 °م حفزت من هدم حامض الأسكوربيك بمقدار من $2-3$ مرة، وهذا يتفق مع ما وجدته Gorden و Christine (١٩٩٠) في دراستهما على خزن عصير ثمار الليمون الحامض في 10 و 20 و 30 °م لمدة ٤ أشهر.

يلاحظ من الشكل (١-أ، ب، ج، د، هـ) أن العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لتركيز حامض الأسكوربيك $\ln(A)$ ومدة الخزن هي علاقة خطية، وهذا يدل على أن تفاعل هدم حامض الأسكوربيك هو من الرتبة الأولى (First order)، ويتفق هذا مع ما وجدته Kanner وآخرون (١٩٨٢) في دراستهم على خزن عصير البرتقال المركز في 25 °م لمدة ٤ أشهر و Khalil و Zubaidy (٢٠٠٧) في دراستهما على خزن عصير الليمون الحامض في 25 و 35 و 45 °م لمدة ٤ أشهر، واختلفت مع ما وجدته Liao و Seib (١٩٨٨) من هدم حامض الأسكوربيك في عصير الحمضيات يتبع الرتبة صفر (Zero order)، إلا أن Saki وآخرون (١٩٨٧) أوضح و أن هدم حامض الأسكوربيك في عصير الحمضيات يتبع الرتبة صفر أو الرتبة الأولى، وتعزى هذه الاختلافات إلى طريقة تحضير العصير وطبيعة النماذج والصفات الكيميائية ومكونات العصير ومدد ودرجة حرارة الخزن (Kannan وآخرون، ١٩٨٨).

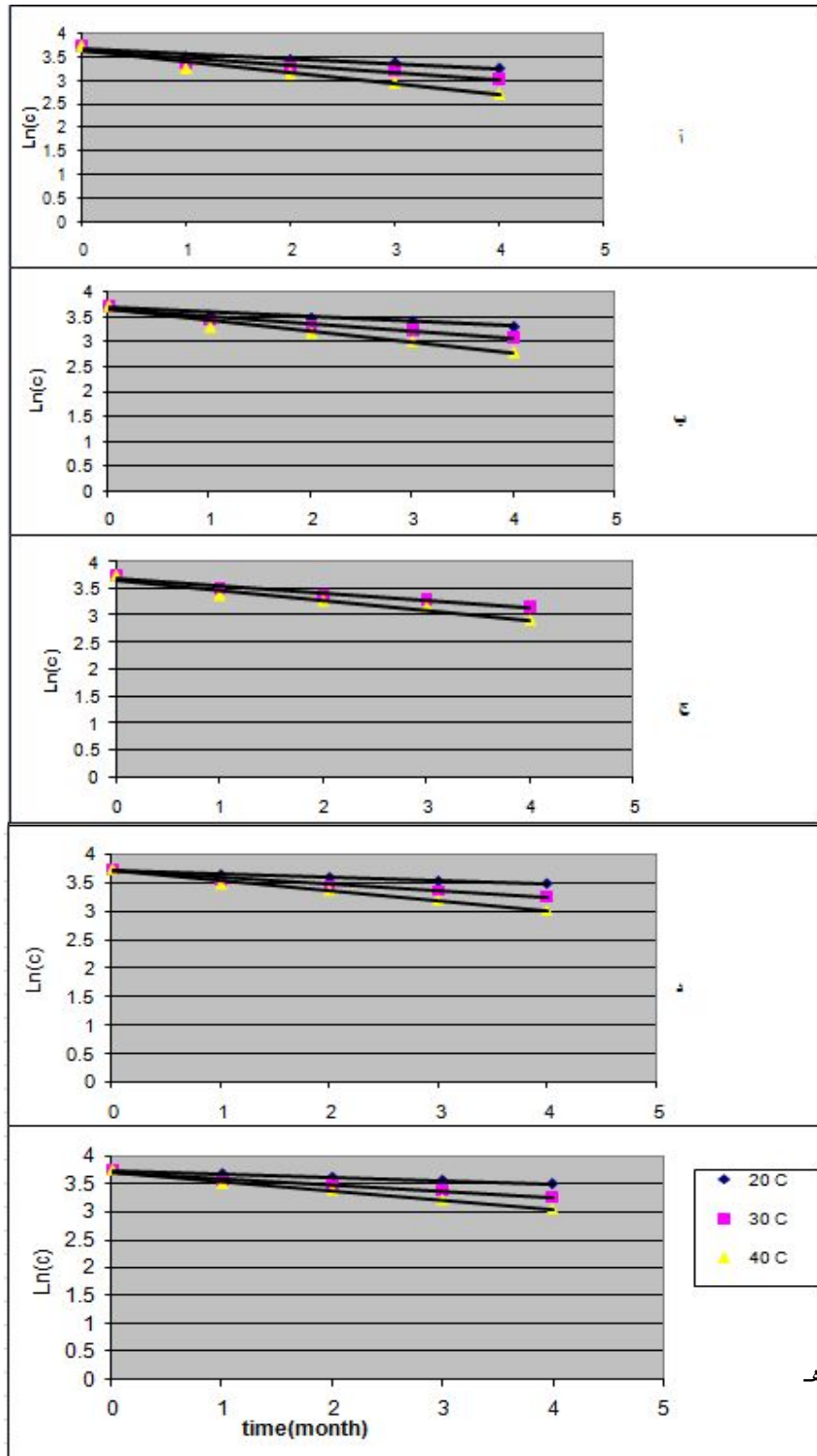
الجدول (١): تأثير تراكيز مختلفة من SO_2 في محتوى النظام المشابه لعصير البرتقال من حامض الأسكوربيك*،**،***

تركيز SO ₂ (ppm)					حرارة الخرن	مدة الخزن (شهر)
٤٠٠	٣٠٠	٢٠٠	١٠٠	صفر**		
ب٣٩,٤	ب٣٨,٣	ج ٣٦,٢	د ٣٤,٧	د ٣٣,١	٢٠	١
ب٣٥,٣	ج ٣٤,٢	د ٣٣,١	د ٣١,٨	هـ ٢٩,٢	٣٠	
ب٣٣,٠	ب ٣٢,١	ج ٢٩,٢	ج ٢٧,٨	د ٢٦,١	٤٠	
ب ٣٧,١	ب ٣٦,٣	ج ٣٤,٢	ج ٣٢,٩	د ٣١,٢	٢٠	٢
ب٣٢,٠	ب ٣١,٤	ج ٢٩,٤	ج ٢٨,٠	د ٢٦,٤	٣٠	
ب ٢٩,٦	ب ٢٨,٧	ج ٢٦,٢	د ٢٤,٨	د ٢٣,٣	٤٠	
ب ٣٥,٣	ب ٣٤,١	ج ٣٢,٣	د ٣٠,٩	د ٢٩,٤	٢٠	٣
ب ٢٩,٧	ج ٢٨,٥	د ٢٧,٤	هـ ٢٦,٠	هـ ٢٤,٦	٣٠	
ب ٢٥,١	ج ٢٤,٢	ج ٢٣,٣	د ٢٠,٨	د ١٩,٢	٤٠	
ب ٣٣,٤	ب ٣٢,٦	ج ٢٩,٣	د ٢٧,٨	د ٢٦,٢	٢٠	٤
ب ٢٦,٣	ب ٢٥,٥	ج ٢٣,٨	د ٢٢,١	د ٢٠,٥	٣٠	
ب ٢١,٢	ب ٢١,١	ج ١٨,٣	د ١٦,٧	د ١٥,١	٤٠	

*محتوى المشابه الطازج من حامض الأسكوربيك = ٤٢ ملغم / ١٠٠ مل
**محتوى المشابه من حامض الأسكوربيك بعد التعتية مباشرة
***الأحرف المتشابه لا تختلف معنويًا عند مستوى ٠,٠٥

يلاحظ من النتائج في الجدول (٢) أن قيم ثابت التفاعل لهدم حامض الأسكوربيك زادت بزيادة درجة الحرارة، ويعزى هذا إلى أن زيادة درجة الحرارة أدت إلى زيادة الطاقة المنشطة لجزيئات حامض الأسكوربيك لدخولها في التفاعل (Maria وآخرون، ٢٠٠١)، وبينت النتائج من الجدول نفسه أن قيم ثابت التفاعل لهدم حامض الأسكوربيك تقل بزيادة تركيز الكبريتيت، إذ بلغت القيم للمشابهات المخزنة في درجة حرارة ٢٠°م ذات تراكيز من الكبريتيت ٠ و ١٠٠ و ٢٠٠ و ٣٠٠ و ٤٠٠ جزء بالمليون ٠,١٠٦٢، ٠,٠٩١٤ و ٠,٠٧٨٧ و ٠,٠٦٢٣ و ٠,٠٥٦٥ شهر على التوالي، ويعزى هذا إلى كون الكبريتيت مادة كاسحة للأوكسجين والجذور الحرة ويتفاعل مع بيروكسيد الهيدروجين الناتج من أكسدة حامض الأسكوربيك مما يؤدي إلى إيقاف أكسدة حامض الأسكوربيك (Bluestern و Labuza، ١٩٧٧)، هذه النتائج تتفق مع مذكره Fathi وآخرون (٢٠٠٤) بأن الفقد في كمية حامض الأسكوربيك كانت أقل في عينات البرقوق المكبرته مقارنة بالعينات غير المكبرته والمجففة بالطاقة الشمسية. تبين النتائج في الجدول نفسه بأن الوقت النصفى (الوقت المطلوب لهدم نصف الكمية الابتدائية لحامض الأسكوربيك) يقل بزيادة درجة حرارة الخزن، وتتفق هذه النتائج مع ما وجدته Roos و Himberg (١٩٩٤) من أن زيادة درجة حرارة الخزن لثمار الحمضيات بمقدار ١٠°م حفز من هدم حامض الأسكوربيك بين ٢-٣ مرة.

تبين النتائج من الجدول نفسه أن الوقت النصفى ازداد بزيادة تركيز الكبريتيت وجميع العينات، إذ بلغت قيمته للعينات المخزنة في ٤٠°م والمضاف إليها ١٠٠ و ٢٠٠ و ٣٠٠ و ٤٠٠ جزء بالمليون كبريتيت الصوديوم ٤,٠٩ و ٤,٥٩ و ٥,١١ و ٥,٤٨ و ٦,٠٨ شهر، ويعزى هذا إلى كون الكبريتيت عامل مختزل مما يؤدي إلى إعاقة وإبطاء الأكسدة ولذلك يتطلب وقت أكثر للوصول إلى الوقت النصفى (Bolin و Steel، 1987)، تشير النتائج من الجدول (٢) أن زيادة درجة حرارة الخزن بمقدار ١٠°م أدت إلى زيادة معدل سرعة التفاعل (Q₁₀) بمقدار تراوح بين ١,١٩ - ١,٤٩، مرة عند زيادة درجة الحرارة من ٢٠ إلى ٣٠°م و ١,٥١ - ١,٨١، مرة عند رفع درجة الحرارة من ٣٠ إلى ٤٠°م ويعزى هذا إلى أن زيادة درجة الحرارة أدت إلى زيادة



الشكل (١): العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لتركيز حامض الأسكوربيك $\ln(A)$ ومدة الخزن لمشابه عصير البرتقال باستخدام تراكيز مختلفة من SO_2 ، (أ) ٠ ppm و (ب) ١٠٠ ppm و (ج) ٢٠٠ ppm و

الطاقة الحرارية لجزئيات حامض الأسكوربيك ومن ثم زيادة معدل دخولها التفاعلات الهدمية له ، وهذا يتفق مع مذكره Maria وآخرون (٢٠٠١) إذ ذكروا أن سرعة التفاعل لهدم حامض الأسكوربيك لعصير الحمضيات يزداد بزيادة درجة الحرارة. تشير النتائج من الجدول ذاته أن قيم معامل الحرارة تقل بزيادة تركيز الكبريتيت ، وهذا يؤكد مذكره Bolin و Steel (١٩٨٧) من أن الكبريتيت يعيق عملية أكسدة حامض الأسكوربيك .

الجدول (٢): تأثير التراكيز المختلفة المضافة من SO_2 على بعض المؤشرات الحركية لهدم حامض الأسكوربيك في مشابه عصير البرتقال.

معامل الحرارة (Q_{10}) (مرة)		الوقت النصفى (شهر)	ثابت التفاعل (K) (شهر ^{-١})	حرارة الخزن ($^{\circ}M$)	تركيز SO_2 (ppm)
٣٠-٤٠ $^{\circ}M$	٢٠-٣٠ $^{\circ}M$				
١,٨١	١,٥٠	٩,٠٧	٠,١٠٦٢	٢٠	صفر
		٥,٩٩	٠,١٦٠٦	٣٠	
		٥,٠٩	٠,٢٣٥٣	٤٠	
١,٥٨	١,٤٤	١٠,٢٤	٠,٠٩٤١	٢٠	١٠٠
		٦,٤٨	٠,١٤٨٦	٣٠	
		٤,٥١	٠,٢١٣٦	٤٠	
١,٥٩	١,١٩	١٢,٢٤	٠,٠٧٨٧	٢٠	٢٠٠
		٧,٢٢	٠,١٣٢٥	٣٠	
		٥,١١	٠,١٨٨٧	٤٠	
١,٥٧	١,٤٩	١٥,٤٦	٠,٠٦٢٣	٢٠	٣٠٠
		٨,١٦	٠,١١٨٠	٣٠	
		٥,٤٨	٠,١٧٥٦	٤٠	
١,٥١	١,٤٨	١٦,٩٥	٠,٠٥٦٨	٢٠	٤٠٠
		٨,٦٨	٠,١١٠٩	٣٠	
		٦,٠٨	٠,١٥٨٥	٤٠	

الجدول (٣): نتائج تطبيق معادلة أرهينيوس على البيانات الحركية لهدم حامض الأسكوربيك لمشابه عصير البرتقال باستخدام تراكيز مختلفة من SO_2 .

معامل التردد (A) (شهر ^{-١})	طاقة التنشيط (E_a) (كيلو جول/مول)	معامل الارتباط (R)	التقاطع	الميل	تركيز SO_2 (ppm)
٢٧١٤٥	٣,٣٣	٠,٩٩٩	١٠,٢١	٣٦٤٨,٢-	صفر
٣٥٩١٥	٣١,٢٨	٠,٩٩٨	١٠,٤٩	٣٧٦٢,٣-	١٠٠
٧٢٣١٩	٣٣,٣٩	٠,٩٩٢	١١,١٩	٤٠١٧-	٢٠٠
٧٣٥١٥	٣٩,٥٩	٠,٩٨٧	١٣,٥١	٤٧٦٢-	٣٠٠
١٠٠٣٠٦١	٤٠,٥٥	٠,٩٦٣	١٣,٨٢	٤٨٧٧,١-	٤٠٠

تشير النتائج في الجدول (٣) أن طاقة التنشيط (E_a) ازدادت بزيادة تركيز ثنائي أوكسيد الكبريتيت ولجميع العينات ، إذ بلغت ٣٠,٣٢ كيلو جول / مول للعينات غير المكبرته و ٤٠,٥٥ كيلو جول /مول للعينات التي أضيف إليها ٤٠٠ جزء بالمليون كبريتيت ، ويتبين من الجدول نفسه أن معامل التردد لجزئيات حامض الأسكوربيك تزداد بزيادة تركيز الكبريتيت المضاف ، ويتفق هذا مع أحد المبادئ الأساسية للكيمياء الفيزيائية من أنه كلما زادت طاقة التنشيط قلت سرعة التفاعل وهذا ما يلاحظ من نتائج جدول (١) حيث كلما زادت كمية الكبريتيت المضاف للعينات المدروسة ازدادت كمية ما يحتفظ به من حامض الأسكوربيك (انخفاض معدل هدم حامض الأسكوربيك) ، ويتفق هذا مع ما وجدته Eveden و Marsh (١٩٨٤) في دراستهما على خزن عصير البرتقال و Al- Zubaidy و Khلیل (٢٠٠٧) في دراستهما على خزن عصير الليمون الحامض في ٢٥ و ٣٥ و ٤٠ م° لمدة ٤ أشهر.

تشير النتائج في الجدول (٤) إن مدة صلاحية الخزن لهدم حامض الأسكوربيك تزداد بزيادة تركيز ثاني أوكسيد الكبريت في العينات (علاقة طردية)، إذ بلغت مدة صلاحية الخزن عند فقد ٢٥٪ من محتوى حامض الأسكوربيك للعينات التي تحتوي على ثاني أوكسيد الكبريت وبتراكيز ٠ و ١٠٠ و ٢٠٠ و ٣٠٠ و ٤٠٠ جزء بالمليون وفي درجة حرارة الخزن ٢٠ م° ٢,٧١ و ٣,٠٢ و ٣,٥٨ و ٤,٤٧ و ٤,٨٥ شهر على التوالي، ويعزى ذلك إلى إن إضافة الكبريت للعينات أدت إلى حماية حامض الأسكوربيك من الأوكسدة حيث يعتبر الكبريت مادة كاسحة للأوكسجين والجذور الحرة مما أدى إلى إيقاف عملية الأوكسدة (Steel و Bolin، ١٩٨٧)، أوضحت النتائج في نفس الجدول إن مدة صلاحية الخزن لهدم حامض الأسكوربيك قلت بزيادة درجات حرارة الخزن ولجميع العينات المكبرته وغير المكبرته، إذ بلغت قيم مدة صلاحية الخزن للعينات التي تحتوي على ٤٠٠ جزء بالمليون من ثاني أوكسيد الكبريت وعندما يفقد ٢٥٪ من حامض الأسكوربيك ١٦,٤٠ و ٤,٨٥ و ١,٦٨ شهر في درجات حرارة الخزن ٢٠ و ٣٥ م° على التوالي، ويعزى ذلك إلى إن زيادة درجة حرارة الخزن أدت إلى زيادة معدل التفاعلات الهدمية (Christine و Gordon، ١٩٩٠ و Maria وآخرون، ٢٠٠١).

الجدول (٤): مدة صلاحية الخزن لمشابه عصير البرتقال بالعلاقة مع محتواه من حامض الأسكوربيك.

تركيز SO ₂ (ppm)										درجة الخزن (م°)
٤٠٠	٣٠٠	٢٠٠	١٠٠	٠	الفقد في حامض الأسكوربيك					
٥٠٪	٢٥٪	٥٠٪	٢٥٪	٥٠٪	٢٥٪	٥٠٪	٢٥٪	٥٠٪	٢٥٪	مدة صلاحية الخزن (شهر)
٣٩,٥٧	١٦,٤٠	٣٥,٣٩	١٤,٦٩	٢٣,٥١	٩,٧٦	٢٤,٦٤	٧,٧٣	١٦,٢٣	٦,٧٣	
٢٨,٦٩	١١,٩٠	٢٥,٨٦	١٠,٧٣	١٨,٠٤	٧,٤٩	١٩,٢٣	٦,٠٣	١٢,٧٦	٥,٣٠	٥
٢١,٠٥	٨,٧٤	١٩,١١	٧,٩٣	١٣,٩٨	٥,٨٠	١٥,١٤	٤,٧٥	١٠,١٢	٤,٢٠	١٠
١٥,٦١	٦,٤٨	١٤,٢٧	٥,٩٢	١٠,٩٣	٤,٥٤	١٢,٠٢	٣,٧٧	٨,٠٩	٣,٣٦	١٥
١١,٦٩	٤,٨٥	١٠,٧٦	٤,٤٧	٨,٦١	٣,٥٨	٩,٦٢	٣,٠٢	٦,٥٢	٢,٧١	٢٠
٨,٨٤	٣,٦٧	٨,١٩	٣,٤٠	٦,٨٤	٢,٨٤	٧,٧٥	٢,٤٣	٥,٢٨	٢,٢٠	٢٥
٦,٧٥	٢,٨٠	٦,٢٩	٢,٦١	٥,٤٨	٢,٢٧	٦,٢٩	١,٩٨	٤,٣٢	١,٧٩	٣٠
٥,١٩	٢,١٦	٤,٨٨	٢,٠٢	٤,٤٢	١,٨٣	٥,١٤	١,٦١	٣,٥٥	١,٤٨	٣٥
٤,٠٤	١,٦٨	٣,٨١	١,٥٩	٣,٥٩	١,٤٩	٤,٢٣	١,٣٣	٢,٩٤	١,٢٢	٤٠
١,١٦	١,٣١	٢,٩٩	١,٢٥	٢,٩٣	١,٢٢	٣,١٥	١,١٠	٢,٤٤	١,٠٢	٤٥
٢,٤٩	١,٦٣	٢,٣٨	١,١٢	٢,٤١	١,٠١	٢,٩٢	٠,٩٢	٢,٠٥	٠,٨٥	٥٠

**EFFECT OF SULFUR DIOXIDE ON ASCORBIC ACID
KINETIC DEGRADATION IN DRINKS SIMULATED TO ORANGE
JUICE**

Mazin M. Al-Zubaidy
Dept. of Food Sci. College of Agric.
Institute, Duhok, Iraq
& Forestry, Mosul Univ, Iraq

Rajab I. Hameed
Technical

ABSTRACT

Synthetic model systems of local orange juice were prepared in concentration 13% with different concentrations of sulfur dioxide (SO_2) 0, 100, 200, 300, 400 ppm). Samples were stored at 20, 30 and 40°C for 4 months. Results showed that increasing the temperature and period storage caused decreasing in ascorbic acid content. Results of kinetic parameters of ascorbic acid degradation showed that the reaction order was first order and the values of reaction constant (K) decreased with increasing the SO_2 but increased with increasing the temperatures. The activation energy (E_a) increased with increasing concentration of SO_2 . The temperature coefficient (Q_{10}) increased with increasing storage temperature. The shelf life of model systems increased with increasing the SO_2 concentration and decreased with increasing the temperature. It was indicated that increasing the SO_2 and decreasing the temperature caused to decreasing the degradation of ascorbic acid and increasing the shelf life of these juices.

المصادر

- الأسود، ماجد بشير وعمر فوزي عبد العزيز وامجد بوياسولاقا (١٩٩٣). مبادئ الصناعات الغذائية دار الكتب والنشر-جامعة الموصل. العراق.
- الزبيدي، مازن محمد إبراهيم (٢٠٠٤). إيجاد ثابت معدل التفاعل (K) وطاقة التنشيط (E_a) لهدم حامض الأسكوربيك في عصير البرتقال المخزن. المجلة العراقية للعلوم الزراعية ٥ (٤): ٨-٢٤.
- أيرشر، لوك (١٩٨٧). المواد الحافظة للأغذية، الخواص، الاستخدام، التأثير، ترجمة احمد عسكر. الدار العربية للنشر والتوزيع. برلين الغربية.
- الزغبى، محمد بلال و عباس الطلافحة (٢٠٠٣). النظام الإحصائي. فهم وتحليل البيانات الإحصائية. دار وائل للنشر. عمان. الأردن.
- Al-Zubaidy ,M and A.Khalil (2007). Kinetic and predication studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local lemon juice during storage. Food Chemistry. 101:254 -259
- Anonymous (2005). Procedures For Analysis of Citrus Products , FMC Food Tech. Florida , U.S.A.
- Bolin ,H and R. Steel(1987). Nonenzymatic browning in dried apples during storage . J. food Sci. 52:1654 -1657
- Bluestein ,P. and T.Labuza(1977). Effect of moisture removal on nutrients. Chapter 11. In Nutritional Evaluation of Food Processing. Harris, R.S. and E.Karmas. "eds" Co. Inc. Westport, Conn.

- Eveden, W. and G. Marsh (1984). Effect of storage temperature on retention of ascorbic acid in orange juice. *Fd. Res.* 13:244 -253.
- Fathi, A. R., N. Rahman and F. Seham (2004). Solar dehydration of plum fruits. *J. Environ. Sci.* 8 (1):17 -22.
- Gordon, L. and S. Christine (1990). Effect of soluble solids and temperature on ascorbic acid degradation lemon juice storage in glass bottles. *J. Food Quality.* 13:361 -373
- Kacem, B. , B. Mathews, P. Crandall and J. Cornel (1986). Nonenzymatic browning in aseptically packaged orange drinks: Effect of amino acids and deaeration and aerobic storage. *J. food Sci.* 52:1665 -1669
- Kannan, A, D. Kane and T. Labuza (1988). Time and temperature effect on stability of Moroccan processed orange juice during storage. *J. Food Sci.* 53:1470-1475.
- Kanner, J., J. Fishbein., P. Harel and I. Ben-Gare (1982). Storage stability of orange juice concentrate packaged aseptically. *J. Fd. Sci.* 47:429 -436.
- Liao, M. and P. Seib (1987). Selected reaction of L-ascorbic acid related to foods. *Fd. Tech.* 41:11-16.
- Maria, C., A. Femanda, C. Jorge and M. Jesus (2001). Modeling ascorbic acid thermal degradation and browning in orange juice under aerobic conditions. *J. Food Sci. Tech.* 36:303 -307.
- McWeeny, D. (1981). Sulfur dioxide and Maillard reaction in food. In *Progress In Food and Nutrition Science*. ed Eriksson, C. Pergamon Press. 5: 395-399.
- Nuray, K., S. Handel and K. Feryal (2003). Kinetic of nonenzymatic browning reaction in citrus concentrates during storage. *Turk. J. Agric.* 27:353 -360.
- Ough, C. (1986). Determination of sulfur dioxide in grapes and wines. *J. Assoc. of Anal. Chem.* 69 (1)5-9.
- Ough, C and E. Crowell (1987). Use of sulfur dioxide in wine making. *J. Fd. Sci.* 52 (2): 336-339
- Ranganna, S. (1977). *Manual of analysis of fruit and vegetable product*. Tata McGraw Hill, New Delhi.
- Robertson, A. and D. McWeeny (1972). The use of sulfur dioxide in the food industry. *J. Fd. Technol.* 7 (3):221-228.
- Robertson, G. and C. Samaniego (1986). Effect of initial dissolving oxygen levels on the degradation of ascorbic acid and the browning of lemon juice during storage. *J. Food sci.* 51: 184-189.
- Roos, Y and M. Himberg. (1994). Nonenzymatic browning behavior as related to glass transition of food model at chilling temperature. *J. Agric and Fd, Chem.* 42:893 -898
- Saki, Y., H. Watanabe and R. Takai (1987). A kinetic model for oxidation of ascorbic acid and beta-carotene. *J. Fd. Proc and Preservation.* 11:197 -207.
- Samuel. H and B. Jerome (1974). *Fundamentals of Physical Chemistry*. Macmillan Co. N.Y., U.S.A..
- Sapers, G. M and J. R Morris (1998). Hydrogen peroxide disinfection of minimally processed fruits and vegetables. *Food Tech*, 52:48 - 52.
- Wedzicha, B (1984). *Chemistry of Sulfur Dioxide In Food*. Applied Science Publishers. p. 183 -229.

- White, B and C. Ough (1973). Oxygen uptake on grape juice. J. Enology and Viticulture. 24:148 -153.
- Wong, M and D. Stanton (1989).Nonenzymatic browning in kiwifruit juice concentrate system during storage.J.Food.Sci.54:660 -665.