مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (25) العدد (15)2003
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (25) No (15) 2003

دراسة بعض المواصفات الكيميائية والسكاريدات بتقانة HPLC لبعض أنواع ثمار الحمضيات (برتقال وليمون) في الساحل السوري

الدكتور نبيل طعمة*
الدكتور حسن البودي**
تغريد راهب***

(قبل للنشر في 2003/12/17)

□ الملخّص □

تُعد دراسة مكونات الثمار من المركبات وبصورة خاصة السكاريدات على درجة من الأهمية بسبب ارتباطها المباشر بالحالة الفيزيولوجية للثمرة.

دُرست عصائر ثمار الحمضيات برتقال وليمون من أصناف مختلفة لموسم 2000–2001 مصدرها الساحل السوري. تمّ تحديد قرائن مثل النسبة المئوية للعصير وكثافة العصير والنسبة المئوية للماء في العصير والمواد الصلبة الذائبة والنسبة المئوية للحموض الحرة وقيمة pH العصير إضافة لدليل النضج. كما دُرس محتوى عصائر الثمار من السكاريدات الأحادية (الغلوكوز والفركتوز) والثنائية (السكروز) بتقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) مستخدمين عموداً مطعماً بالزمر الأمينية بمثابة طور ثابت (NH_2-Type)، وأسيتونتريل–ماء كطور متحرك مع مكشاف قرينة الانكسار RID، تميزت هذه الطريقة بتفريق جيد للسكاريدات وسرعة في إنجاز التحليل.

من خلال ذلك تمَّ توصيف ثمار البرتقال (أبو صرة، سكري، بلدي، ماوردي، يافاوي، فالنسيا) والليمون (ماير محسن) من المنشأ السوري بإيجاد قيم القرائن المميزة لها بهدف مقارنتها مع مثيلاتها من الأصناف الأجنبية.

---

*أستاذ في قسم الكيمياء . كلية العلوم . جامعة تشرين . اللاذقية . سورية
** أستاذ مساعد في قسم الكيمياء . كلية العلوم . جامعة تشرين . اللاذقية . سورية
*** طالبة ماجستير في قسم الكيمياء . كلية العلوم . جامعة تشرين . اللاذقية . سورية

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (25) العدد (15)2003
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (25) No (15) 2003

Study of Some Chemical Characteristics and Saccharides Identification by HPLC in Citrus (Orange and Lemon) on the Syrian Coast

Dr. Nabil Taame*
Dr. Hasan Albudi**
Taghrid Raheb***

(Accepted 17/12/2003)

□ ABSTRACT □

The study of the components of fruit is very important specially it's content of saccharides, because of its direct relation with the phyisological state of the fruit.
The juice of different kinds of citrus fruit Orange and Improved Mayor from the Syrian coast were studied for the season 2000-2001.

Different clues such as the precentage of juice content, moisture, total soluble solids, acidity, pH, maturity index, had all been determined.

Also the content of Monosaccharides (Glucose and Fructose) and Disaccharides (Sucrose) in citrus juice had been determined with High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) by using a polyamine-bonded polymer gel (NH_2- Type) column with acetonitrile-water as mobile phase, in the addition to differential refractometer detector RID. This highly sensitive method was more accurate and rapid for determining saccharide contents in citrus juice.

The specifications of citrus juice fruit (Orange: Navel, Succari, Comun Orange, Maourdi, Shamouti, Valencia and Lemon: Improved Mayor) from Syrain origin had been determined by finding its specific qualifications (clues) in order to compare them with similar specifications of foreign kinds.

*** Prof. Dep. Of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia- Syria.**

** Associate Prof. Dep. Of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia- Syria.
*** MS. Student, Dep. Of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia- Syria.

مقدمة:

تُعد دراسة مكونات الثمار من المركبات على درجة من الأهمية بسبب ارتباطها المباشر بالحالة الفيزيولوجية للثمرة وبالصفات التغذوية والذوقية كارتباط السكاريدات بالطعم، والمواد البكتينية بالصلابة والأصبغة باللون، والمواد الفينولية بالطعم القابض، والحموض العضوية بالحموضة.

تُعرف الكربوهيدرات بالمركبات الأكثر وفرة في الطبيعة، ويُعد تحديدها وتحليل مزائجها على درجة من الأهمية في الصناعات الغذائية نظراً لوجودها في معظم المنتجات الغذائية. إلى جانب ذلك يكتسي تحليل السكاريدات أهمية في مختلف البحوث الطبية والحيوية وحتى في المجال البيئي (مخلفات تصنيع السيليلوز وصناعة الورق والألبان...) [1].

لقد استقصيت السكاريدات في محاليلها بطرق تحليلية متنوعة منها الطرق الاستقطابية والوزنية والحجمية والطيفية والأنزيمية [3،2]. كما دُرست عدة تقانات تحليلية لتفريق وتحديد السكاريدات وهي تتضمن إضافة للطرق الكيميائية المعروفة الكروماتوغرافيا الورقية والطبقة الرقيقة والغازية والتحليل الأنزيمي.

لقد جرى تطوير تقانات كروماتوغرافيا التبادل الشاردي، وأُدخلت الأطوار المرتبطة بالأمينو [5،4] و"الكربوهيدرات" في أعمدة الفصل بتقانة الـ HPLC [6–9]. ودُرست إنجازات هذه الأعمال من قبل العديد من الباحثين [10،7،6]. استُخدمت في الحالات السابقة السيليكا كأطوار ثابتة في أعمدة الفصل وكانت الأعمدة المحشوة بالسيليكا المطعمة كيميائياً بوظيفة أمينو من أكثر الأعمدة شيوعاً في تحليل السكاريدات. من جهة أخرى، كان لشدة ذوبانية السكاريدات في الماء أن يجعل استخدام الماء فقط كطور متحرك ورخيص لفصل وتفريق السكاريدات أمر غير مرغوب فيه بسب سرعة تمليص أحاديات السكارايد من أعمدة السيليكا، لذا فقد استخدمت مزائج من فورمات الإيتيل– ميتانول – ماء أو أسيتونتريل–ماء [9]. وكان من غير الملائم اعتماد التمليص على التدرج في تراكيز مكونات الطور المتحرك مع استخدام مكشاف قرينة الانكسار RID [11،8،7].

لقد كان للتفريق غير الكافي للغلوكوز عن الفركتوز على أعمدة السيليكا دافعاً لاستخدام مركبات أمينية متعددة الوظيفة (Amine Modifire I) تُضاف للطور المتحرك بتراكيز ضئيلة كمادة مُعدِّلة لتدعيم الطور الثابت [1].

استُخدم في تقانة الـ HPLC مكشاف الامتصاص في مجال الطيف فوق البنفسجي بطول موجة (192nm) بهدف تحري السكاريدات غير المحورة. لكن المكشاف الذي يعتمد قرينة الانكسار RI كان المكشاف الأكثر استخداماً في تحليل السكاريدات [4–7، 12].

استُخدمت في هذا العمل تقانة الـ HPLC مع مكشاف قرينة الانكسار RID لتحليل السكاريدات في عصائر الحمضيات لبعض أصناف البرتقال والماير المحسن بهدف استقصاء واقع السكاريدات في ثمار حمضيات الساحل السوري من حيث محتواها وأنواعها، كما أُجريت دراسة لبعض المواصفات الكيميائية لعصائر الأنواع السابقة بهدف توصيف المنتجات المحلية من ثمار الحمضيات لما لذلك من أهمية اقتصادية تعود فائدتها على الوطن.

المواد والطرائق:

الاعتيان:

جُمعت عينات من ثمار الحمضيات: برتقال (أبو صرة، سكري، بلدي، ماوردي، يافاوي، فالنسيا) وليمون (ماير محسن) من مناطق مختلفة من الساحل السوري، وهذه المناطق هي: منطقة اللاذقية والحفة وجبلة والقرداحة وبانياس ومنطقة طرطوس. جرى ذلك وفق الأصول المعتمدة وتمَّ على ثلاث فترات في موسم 2000–2001.

المواد الكيميائية:

استُخدم في العمل جملة من المواد الكيميائية: ماء منزوع الشوارد، أسيتونتريل CH_3CN ، كبريتات الزنك المائية $ZnSO_4.7H_2O$ ، فروسيانيد البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ وهي على درجة عالية من النقاوة. ماء مقطر، كحول إيتيلي C_2H_5OH ،ماءات البوتاسيوم KOH (0.1N) ،مشعر فينول فتالئين.

تحضير العينة:

غُسلت الثمار بعد جنيها ونُشِّفَت للتخلص من الغبار العالق، ثُمَّ عُصرت باستخدام عصارة كهربائية لاستخراج العصير منها. رُشح العصير وأُخذت كمية 10 ml منه في بالون معايرة سعة 25 ml وأُضيف إليها 250 µL من محلول كاريز (1) Carrez [محلول فروسيانيد البوتاسيوم بتركيز 15gr/100ml] و250 µL من محلول كاريز (2) Carrez [محلول كبريتات الزنك المائية بتركيز 30gr/100ml] [13]. تُمزج المحتويات ويُكمل الحجم في البالون بالماء المنزوع الشوارد حتى 25 ml فيتشكل هلام، يُرشح المحلول، تكون الرشاحة صافية وجاهزة لفصل مكوناتها من السكاريدات بتقانة الـ HPLC.

استُخدِم في العمل مقياس قرينة انكسار كهربائي لتحديد المواد الصلبة الذائبة الكلية في العصائر واستُخدِم في التحليل الكروماتوغرافي جهاز كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC مزود بعمود كروماتوغرافي من نوع (Lichrospher-100NH_2, 5 µm, 250 x 4 mm ID) مدمج بعمود حماية (Pre-column) ومرتبط بمكشاف قرينة الانكسار RID ضمن الشروط التحليلية التالية:

الطور المتحرك: اسيتونتريل : ماء / 80 : 20 (V / V)

معدل التدفق : 0.75 ml/min

الضغط : (3.3-4.0 Mpa)

درجة حرارة العمود : 30 ºC

المكشاف : مقياس قرينة الانكسار

حجم العينة المحقونة : 10 µL

تمَّ مقارنة نتائج التحليل مع محلول عياري خارجي External Standard مؤلف من المكونات الأساسية المتوقعة بهدف التحديد الكمي للسكاريدات في العينة المدروسة.

دُرس تأثير إضافة محلول كاريز (1) وكاريز (2) إلى محاليل السكاريدات العيارية للتأكد من عدم تغير استجابة المكشاف وبالتالي عدم تأثر التراكيز المختلفة من السكاريدات بهذه الإضافات.

النتائج والمناقشة:

جرى في هذا البحث دراسة أصناف مختلفة من ثمار الحمضيات مصدرها الساحل السوري بهدف توصيف هذه الثمار وإيجاد القرائن الدالة عليها.

لهذه الغاية جُمعت ثمار الحمضيات من نوعين هما البرتقال (أبو صرة، سكري، بلدي، ماوردي، يافاوي، فالنسيا) والليمون (ماير محسن) ، خلال فترة نمو ونضج هذه الأصناف وقد أُخذت عينات من كل صنف ابتداءً من شهر تشرين الثاني وحتى شهر أيار للموسم 2000–2001.

لوحظ بصورة عامة ازدياد في كتلة الثمرة خلال نمو ونضج الثمار، ونورد في الجدولين (1) و(4) الحدود الدنيا والعليا لكتلة الثمرة خلال مراحل النمو والنضج للأصناف المدروسة.

تناولت الدراسة أيضاً النسبة المئوية للعصير في الأصناف المدروسة ضمن النوعين برتقال وليمون خلال مراحل النمو والنضج وتراوحت قيمتها ما بين (44.92%) للصنف يافاوي و(55.14%) للصنف فالنسيا وفي الصنف ماير وصلت القيمة إلى (56.83%)، كما هو واضح في الجدولين (1) و(4). نبيّن في الشكل (1) تغير النسبة المئوية للعصير خلال مراحل نمو ونضج الأصناف المدروسة من النوعين برتقال وليمون.

من جهة أخرى دُرست كثافة العصير المأخوذ من ثمار هذه الحمضيات ولوحظ ازدياد طفيف في كثافته خلال فترة النضج إذ بلغت أعلى قيمة للكثافة (1.056غ/سم^3) في الماوردي وأدنى قيمة في الصنف سكري وكانت (1.050غ/سم^3)، الأمر الذي يمكن رده إلى ازدياد في كمية المواد الصلبة الذائبة في عصير الثمرة وانخفاض في النسبة المئوية للماء خلال مراحل نمو ونضج الثمار. نورد في الجدولين (1) و(4) الحدود الدنيا والعليا للنسبة المئوية للماء وللعصير في الأصناف المدروسة. ونبيّن في الشكل (1) تغير كمية الماء في عصائر الأصناف المدروسة خلال مراحل نمو ونضج الثمرة.

إن تحديد الكربوهيدرات الذائبة في عصير البرتقال والليمون للأصناف المدروسة وفق البيانات المبيّنة في الجدولين (2) و(4) يعطي فكرة عن الارتباط الهام بين المواد الصلبة الذائبة الكلية والمواد الأخرى الذائبة في العصير كالحموض العضوية والسكاريدات خلال مراحل نمو ونضج الثمار.

يبدو الازدياد الواضح في تركيز إجمالي السكاريدات خلال نمو ونضج الثمار أنه يقع ضمن المجال الذي يمثل الثمار غير الناضجة خلال تحولها إلى ثمار ناضجة، فهناك زيادة في إجمالي السكاريدات. وبشكل موازٍ يوجد زيادة في المواد الصلبة الذائبة الكلية، الأمر الذي يتوافق مع كون السكاريدات الكلية تمثل نحو (75–85%) من مجموع المواد الصلبة الذائبة الكلية [14–17].

ازدادت قيمة المواد الصلبة الذائبة الكلية (Brix) للنوع أبو صرة خلال تطور الثمرة من (10.21 إلى 12.90) درجة، بينما في الصنف سكري تراوحت الزيادة في إجمالي المواد الصلبة الذائبة من (10.26 إلى 13.18) درجة، وفي الصنف "بلدي" كانت الزيادة خلال تطور الثمرة في المواد الصلبة الذائبة من (10.48 إلى 12.42) درجة، وأما في الصنف "ماوردي" فقد ظهرت أخفض قيم للمواد الصلبة الذائبة خلال نمو ونضج الثمار حيث تراوحت قيمها ما بين (9.02 و11.50) درجة، وفي الصنف "يافاوي" تراوحت قيم المواد الصلبة الذائبة الكلية ما بين (10.0 و12.52) درجة، كما وجد في الصنف "فالنسيا" أنه في الثمار غير الناضجة كانت قيمة المواد الصلبة الذائبة الكلية منخفضة وهي تُعد أخفض قيمة تمّ ملاحظتها مقارنة بأصناف البرتقال المدروسة. نورد في الجدول (2) القيم الوسطية والحدود الدنيا والعليا لقيمة المواد الصلبة الذائبة الكلية لعصائر الأصناف المدروسة

خلال مراحل نمو ونضج الثمار. لقد انعكس تأثير الازدياد في نسبة المواد الصلبة الذائبة في الأصناف المدروسة جلياً على دليل النضج Maturity Index، الذي يُعتمد عالمياً كأفضل وأدق طريقة وكمقياس أساسي لمعرفة مدى نضج الثمار وتحديد نوعية عصائر الحمضيات، وهذا الأمر على ارتباط وثيق بمواعيد القطاف والتصدير.

يُعرف دليل النضج بأنه النسبة بين المواد الصلبة الذائبة والحموض الحرة، وتكمن أهميته كونه مؤشراً نوعياً على علاقة بالتوازن ما بين الحلاوة والحموضة [16]. لقد تبيّن من خلال هذه الدراسة والنتائج التي حصلنا عليها الجدول (2) أن دليل النضج يزداد مع نمو ونضج الثمار للأصناف المدروسة في النوع برتقال.

نُلاحظ من الجدولين (2) و(3) إن الزيادة في تركيز السكاريدات يقابل تناقصاً في النسبة المئوية للحموض الحرة الأمر الذي ينعكس ارتفاعاً في قيمة pH العصير مع نمو ونضج الثمار. يسود الاتجاه ذاته بين المواد الصلبة الذائبة الكلية التي تزداد في الوقت الذي تتناقص فيه الحموض الكلية للعصير. بالعودة إلى النتائج الواردة في الجدول (2) نرى أن التغيير الكبير نسبياً في النسبة المئوية للحموض الحرة مقابل التغيير القليل في المواد الصلبة الذائبة الكلية يشير إلى أن عينات العصير كانت من ثمار غير ناضجة (خضراء) إلى ناضجة بالكامل، وهذا واضحاً في الصنف أبو صرة حيث تغيرت النسبة من (2.49% – 0.92%) وفي الصنف فالنسيا من (2.33% – 0.95%)، وأما في الأصناف الأخرى المدروسة فكان مجال تغير النسبة المئوية للحموض الحرة أضيق مما سبق، فمثلاً كان المجال في الصنف بلدي (2.30% – 1.34%) وفي الصنف ماوردي (1.62% – 1.02%) وكان في الصنف يافاوي (1.76% – 1.23%) خلال مراحل نمو ونضج الثمار. من جهة أخرى تميّز الصنف سكري بتغير طفيف جداً في النسبة المئوية للحموض الحرة وكان التغيير ضمن المجال (0.1% – 0.07%) خلال تطور نضج الثمار، بينما كانت قيمة pH العصير مرتفعة وتأرجحت ضمن المجال (6.40 – 6.76) وبالمقابل كان التغير كبيراً في المواد الصلبة الذائبة الكلية للصنف سكري خلال مراحل نضج ونمو الثمار، انظر الجدول (2).

ازدادت النسبة المئوية للسكاريدات في عصائر البرتقال للأصناف المدروسة خلال نمو ونضج الثمار وهذا أمر طبيعي، في ذات الوقت تميز الصنف ماوردي بازدياد في نسبة السكاريدات توازي مثيلاتها في الأصناف الأخرى، لكن نظراً لضآلة محتواه من السكاريدات فقد ظهر وكأنه أقل شأناً في ذلك، إذ بلغت أعلى قيمة لتركيز السكاريدات في الصنف ماوردي (9.49 غ/100غ عصير) ويليه الصنف فالنسيا حيث بلغت أقصى قيمة لتركيز السكاريدات فيه (9.93 غ/100غ عصير) ويلي ذلك الصنف يافاوي حيث بلغت أقصى قيمة لتركيز إجمالي السكاريدات (10.78 غ/100غ عصير)، وأما الأصناف الأخرى المتبقية (أبو صرة، سكري، بلدي) فكانت متقاربة في قيم إجمالي السكاريدات العائدة لها (نحو 11.5 غ/100غ عصير). يُبيّن الجدول (3) القيم الوسطية والحدود الدنيا والعليا لقيم تركيز السكاريدات في عصائر البرتقال من المنشأ السوري.

لدى مقارنة الصنف سكري مع الأصناف الأخرى من حيث إجمالي السكاريدات، التي بلغت القيمة (11.11 غ/100غ عصير) وهي قيمة ليست كبيرة بالمقارنة مع الأصناف الأخرى ولكن التغيرات الطفيفة الجارية في الحموض الحرة والقيمة المرتفعة لـ pH العصير التي كانت قريبة من الاعتدال (6.9) هو السبب الذي يحافظ فيه هذا النوع على الطعم الحلو.

يُبيّن الشكل (3،أ) تغير متوسط تركيز إجمالي السكاريدات للأصناف البرتقال المدروسة خلال مراحل النمو والنضج.

وفي دراسة لتراكيز السكاريدات الأحادية والثنائية في عصائر البرتقال التي فُصلت بتقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء وجد ارتفاع في تركيز الفركتوز، الأمر الذي يُضفي طعم الحلاوة الزائدة في الصنف سكري*. من جهة أخرى وجد في الصنف ماوردي، وهو يُعد من أصناف المائدة، أن تركيز السكاريدات الأحادية منخفض مقارنة بالأصناف الأخرى وفي حين كانت تراكيز السكاريدات الثنائية متقاربة مع الأصناف الأخرى ضمن النوع الواحد. نورد في الجدول (3) القيم الوسطية والحدود الدنيا والعليا لتركيز السكاريدات في الأصناف المدروسة.

يُبين الشكل (3) التغييرات التي تطرأ على تركيز السكاريدات المختزلة وتركيز السكاريدات الثنائية خلال مراحل نمو ونضج الثمار للأصناف المدروسة.

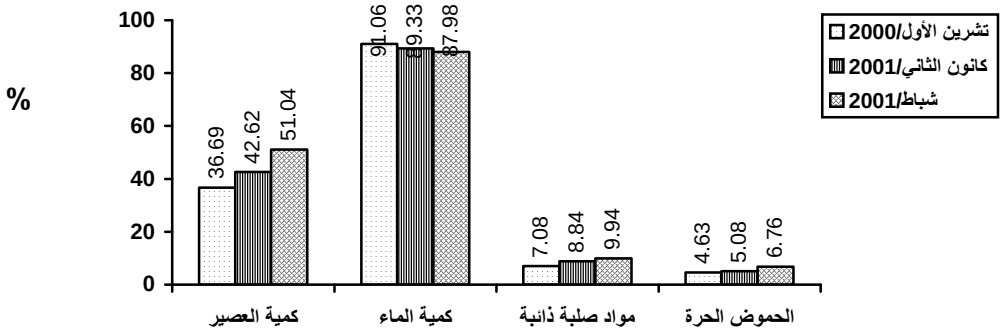
دُرس أيضاً في هذا العمل بعض مواصفات الليمون صنف ماير، الذي يُعد من أشباه الحامض (لأنه في مراحل نضجه الأخيرة تزداد حلاوته ويميل لون الثمرة إلى اللون البرتقالي)، نورد في الجداول (4،5،6) القيم الوسطية والحدود الدنيا والعليا لأهم مواصفات الليمون ماير خلال مراحل نضج ونمو الثمار حيث لوحظ تناقصاً في النسبة المئوية للماء مقابل زيادة في النسبة المئوية للعصير وزيادة في كتلة الثمرة وزيادة طفيفة في كثافة العصير. لقد تمّ دراسة موسم واحد لهذا الصنف لكون هذه الأشجار تعطي عدة مواسم في السنة الواحدة.

تُبيّن الأشكال (1،أ) و(2،أ) التغيرات الحاصلة في عصير الصنف ماير خلال مراحل نمو ونضج الثمار. إن الملفت للنظر في هذا النوع هو تناقص دليل النضج مع زمن النضج بعكس ما وجدناه في نوع البرتقال المدروس، الأمر الذي يمكن أن يُعزى إلى النسبة المئوية للحموض الحرة التي تزداد بعكس ما هو عليه في النوع برتقال.

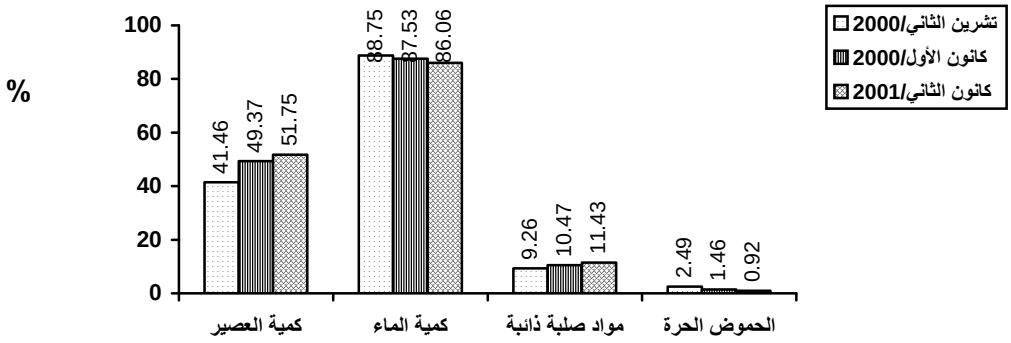
يصبح طعم معظم ثمار البرتقال مقبولاً عندما يصبح لون الثمرة برتقالياً تماماً. ولكن في بعض الأصناف الأخرى يصبح الطعم مقبولاً أو جيداً قبل أن تبلغ الثمار اللون البرتقالي. لذلك فإن دليل النضج الصحيح هو في تقدير المواد الصلبة الذائبة الكلية والنسبة المئوية للحموض الحرة في عصير الثمار. تُعد الثمار ناضجة وتجمع عندما تكون نسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية إلى الحموض الحرة كنسبة 1:8 [18–19]. يُبيّن الجدول (2) القيم الوسطية والحدود الدنيا والعليا لدليل نضج ثمار البرتقال.

* تمتاز السكاريدات بحلاوة طعمها ويُعد الفركتوز أحلاها (173) ثمّ يأتي بعده السكروز (100) ثمّ الغلوكوز (74).

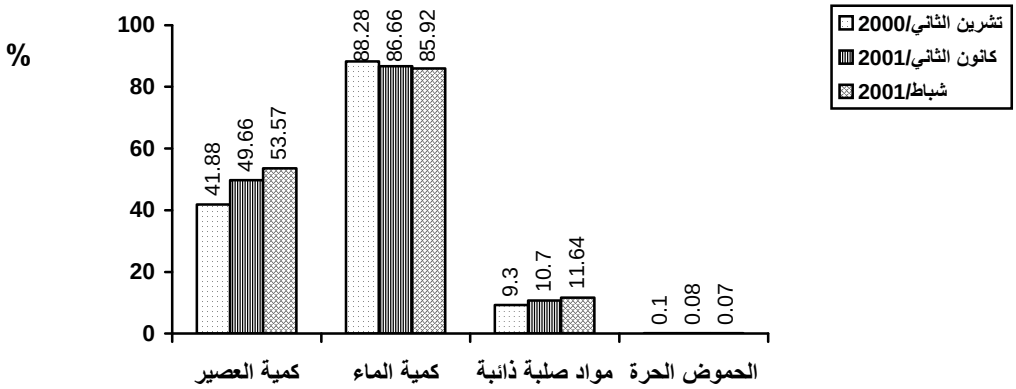
أ-


%
100
80
60
40
20
0
36.69
42.62
51.04
91.06
89.33
87.98
7.08
8.84
9.94
4.63
5.08
6.76
كمية العصير
كمية الماء
مواد صلبة ذائبة
الحموض الحرة
تشرين الأول/2000
كانون الثاني/2001
شباط/2001

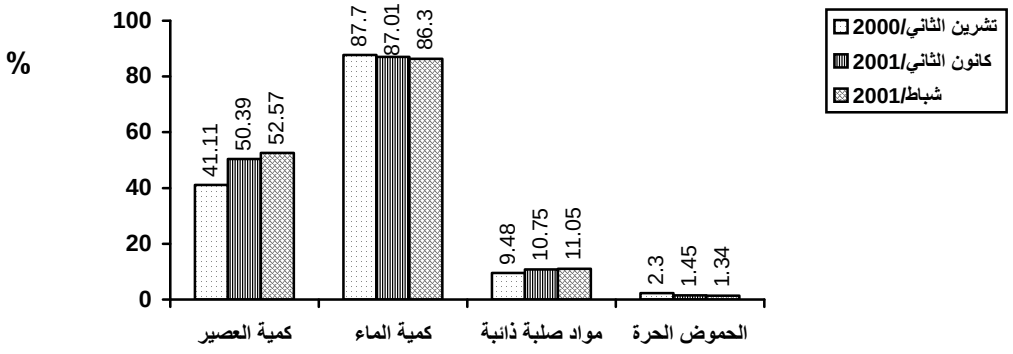
ب-

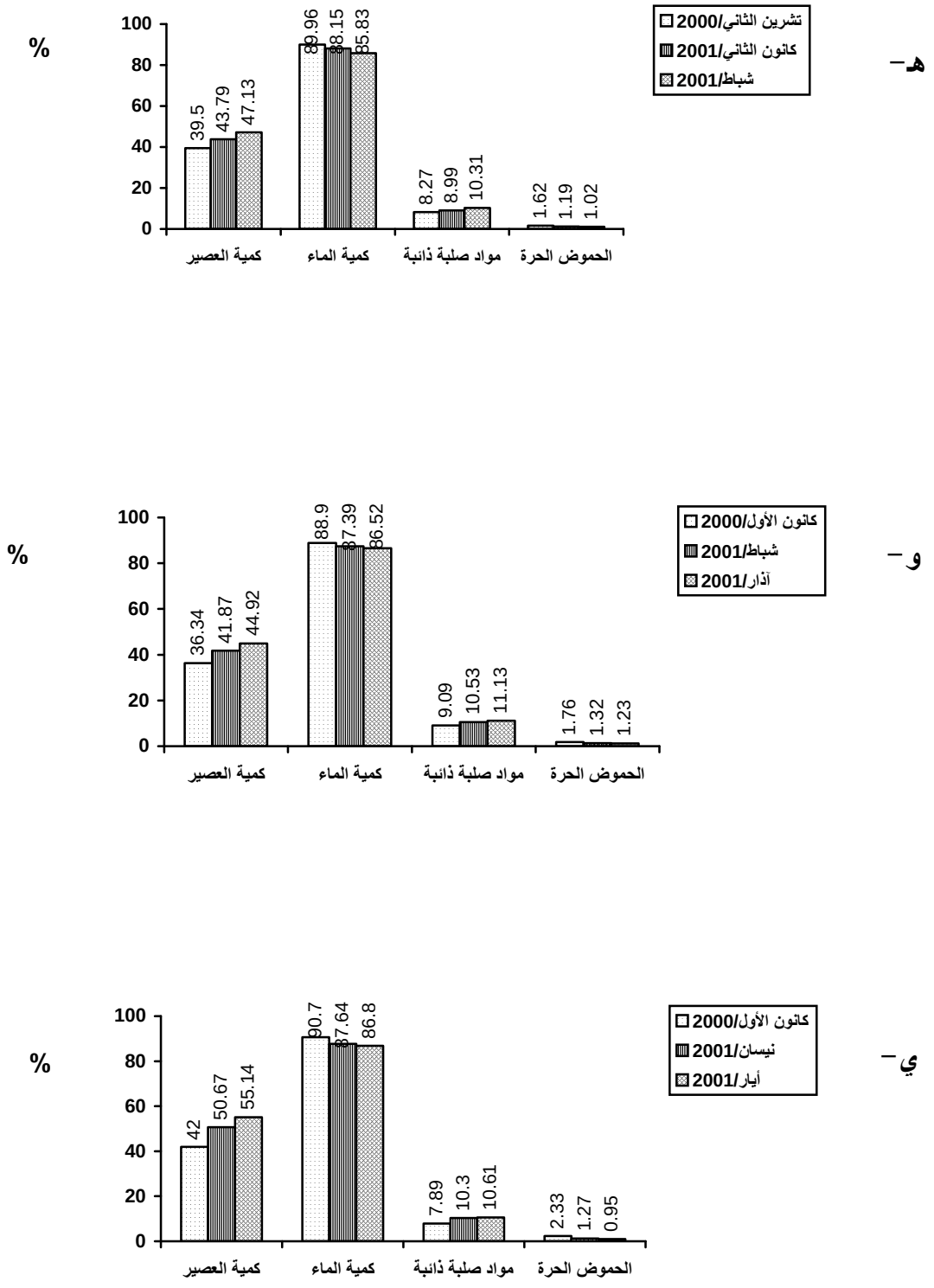

%
100
80
60
40
20
0
41.46
49.37
51.75
88.75
87.53
86.06
9.26
10.47
11.43
2.49
1.46
0.92
كمية العصير
كمية الماء
مواد صلبة ذائبة
الحموض الحرة
تشرين الثاني/2000
كانون الأول/2000
كانون الثاني/2001

جـ-


%
100
80
60
40
20
0
41.88
49.66
53.57
88.28
86.66
85.92
9.3
10.7
11.64
0.1
0.08
0.07
كمية العصير
كمية الماء
مواد صلبة ذائبة
الحموض الحرة
تشرين الثاني/2000
كانون الثاني/2001
شباط/2001

د-

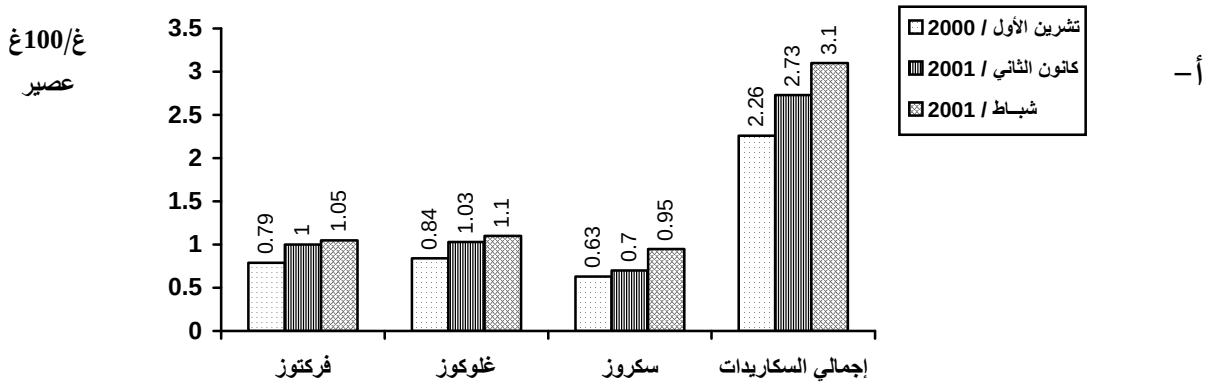

%
100
80
60
40
20
0
41.11
50.39
52.57
87.7
87.01
86.3
9.48
10.75
11.05
2.3
1.45
1.34
كمية العصير
كمية الماء
مواد صلبة ذائبة
الحموض الحرة
تشرين الثاني/2000
كانون الثاني/2001
شباط/2001



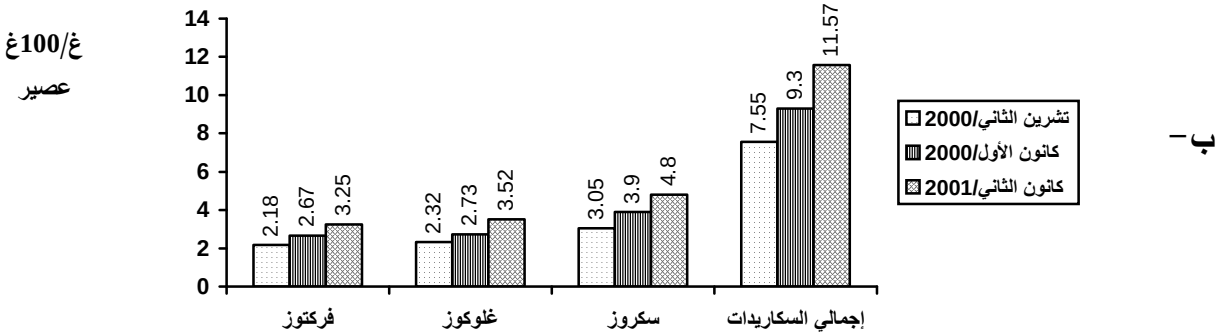
الشكل (1) تغير بعض مواصفات عصائر البرتقال والليمون (ماير محسن) في الساحل السوري خلال نمو ونضج الثمار

أ– ماير محسن ب– أبو صرة جـ– سكريد– بلدي هـ– ماوردي و– يافاوي ي– فالنسيا

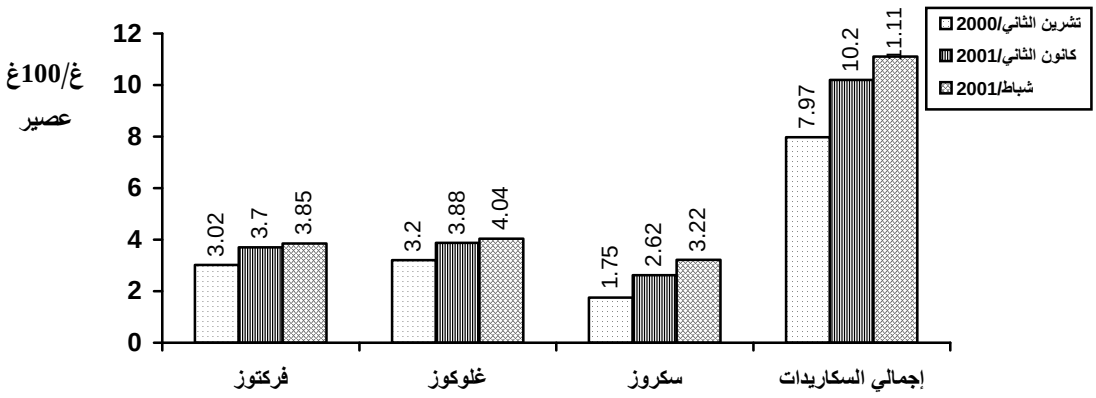
أ-


غ/100غ
عصير
تشرين الأول / 2000
كانون الثاني / 2001
شبـاط / 2001
0.79
1
1.05
0.84
1.03
1.1
0.63
0.7
0.95
2.26
2.73
3.1
فركتوز
غلوكوز
سكروز
إجمالي السكاريدات

ب-

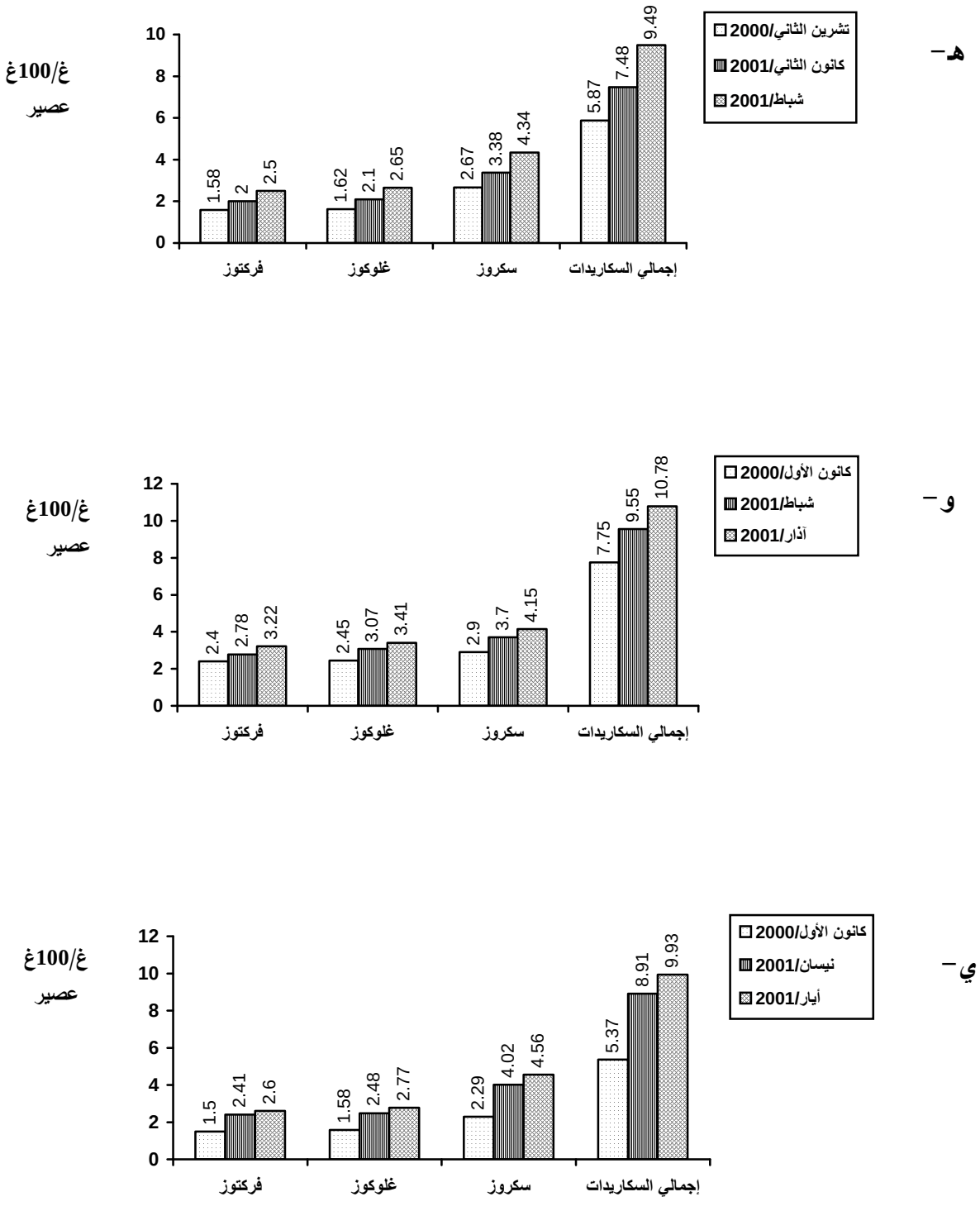

غ/100غ
عصير
تشرين الثاني/2000
كانون الأول/2000
كانون الثاني/2001
2.18
2.67
3.25
2.32
2.73
3.52
3.05
3.9
4.8
7.55
9.3
11.57
فركتوز
غلوكوز
سكروز
إجمالي السكاريدات

جـ-


غ/100غ
عصير
تشرين الثاني/2000
كانون الثاني/2001
شباط/2001
3.02
3.7
3.85
3.2
3.88
4.04
1.75
2.62
3.22
7.97
10.2
11.11
فركتوز
غلوكوز
سكروز
إجمالي السكاريدات

د-

غ/100غ
عصير
تشرين الثاني/2000
كانون الثاني/2001
شباط/2001
2.32
2.7
3.2
2.45
2.76
3.48
3.52
4.25
4.9
8.29
9.71
11.58
فركتوز
غلوكوز
سكروز
إجمالي السكاريدات



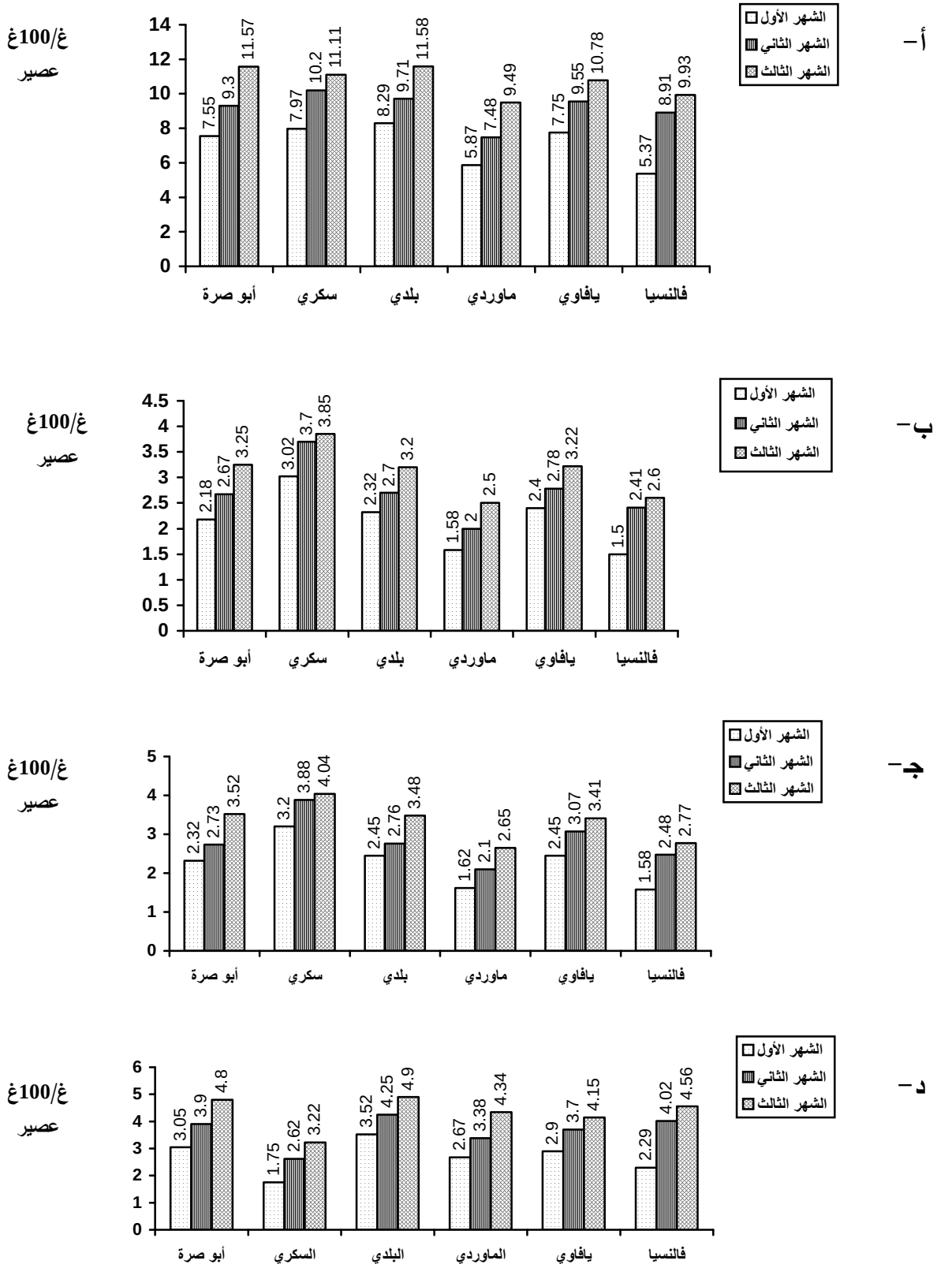
الشكل(2) تغير محتوى السكاريدات في عصائر البرتقال والليمون (ماير محسن) في الساحل السوري خلال نمو ونضج الثمار

أ– ماير محسن ب– أبو صرة

جـ– سكري د– بلدي

هـ– ماوردي و– يافاوي

ي– فالنسيا



الشكل (3) تغير متوسط إجمالي السكاريدات والفركتوز والغلوكوز والسكروز في عصائر البرتقال في الساحل السوري خلال نمو ونضج الثمار

أ– إجمالي السكاريدات ب– فركتوز جـ– غلوكوز د– سكروز

جدول رقم (1) القيم الوسطية والحدود الدنيا والعليا لكتلة الثمرة والكثافة والنسبة المئوية للعصير والماء في بعض عصائر البرتقال من المنشأ الســوري

نوع الثمار والصنف Class of Citrus and Variety	تاريخ أخذ العينة (الشهر) Month Sampled	كتلة الثمرة (غ) Weight Per Fruit			النسبة المئوية للعصير (%) Juice Content			كثافة العصير (غ/سم^3) Density			النسبة المئوية للماء (%) Moisture		
		المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.	المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.	المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.	المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.
البرتقال (Orange)													
أ– أبو صرة Navel	تشرين الثاني / 2000	206.41	135.18	258.57	41.46	36.14	48.42	1.037	1.031	1.042	88.75	87.32	89.48
	كانون الأول / 2000	225.05	149.64	286.23	49.37	45.19	53.50	1.044	1.038	1.052	87.53	85.94	88.56
	كانون الثاني / 2001	289.19	241.62	372.42	51.75	46.63	54.75	1.049	1.039	1.054	86.06	84.30	86.80
ب– السكري Succari	تشرين الثاني / 2000	129.57	87.22	154.50	41.88	37.74	47.81	1.039	1.032	1.045	88.28	86.45	90.10
	كانون الثاني / 2001	137.63	115.63	158.08	49.66	43.72	52.77	1.045	1.041	1.048	86.66	85.53	87.80

	شباط / 2001	143.18	125.52	168.75	53.57	50.13	56.29	1.047	1.045	1.050	85.92	85.40	86.50
جـ – البلدي Comun Orange	تشـرين الثـاني / 2000	134.10	109.94	170.61	41.11	30.27	48.50	1.038	1.033	1.042	87.70	86.24	89.25
	كـانون الثـاني / 2001	151.76	120.00	184.61	50.39	46.30	53.15	1.044	1.037	1.050	87.01	85.95	88.40
	شباط / 2001	172.10	125.00	213.76	52.57	51.17	56.35	1.048	1.042	1.052	86.30	85.53	86.80
د – المـــــاوردي Maourdi	تشـرين الثـاني / 2000	129.10	102.64	146.33	39.50	34.28	43.17	1.034	1.029	1.041	89.96	89.00	91.40
	كـانون الثـاني / 2001	158.37	121.77	188.05	43.79	41.50	46.27	1.042	1.032	1.053	88.15	86.60	89.70
	شبـاط / 2001	159.25	131.79	193.48	47.13	43.07	55.75	1.046	1.036	1.056	85.83	85.20	86.50
هـ – يافاوي Jaffa (Shamouti)	كـــانون الأول / 2000	168.36	104.13	197.20	36.34	30.90	40.20	1.038	1.035	1.042	88.90	87.44	90.10
	شبـاط / 2001	216.94	153.98	265.30	41.87	39.94	43.82	1.044	1.041	1.047	87.39	86.55	88.60
	آذار / 2001	224.30	166.15	280.60	44.92	42.55	47.91	1.048	1.045	1.052	86.52	85.70	88.40
و – فالنسيا Valencia	كـــانون الأول / 2000	149.62	122.19	179.17	42.00	24.33	51.22	1.032	1.027	1.038	90.70	89.12	91.75
	نيسان / 2001	168.61	126.07	208.16	50.67	42.74	55.78	1.041	1.035	1.045	87.64	86.25	88.30
	أيار / 2001	201.06	163.24	256.81	55.14	43.58	63.38	1.045	1.038	1.055	86.80	85.10	88.20

جدول رقم (2) القيم الوسطية والحدود الدنيا والعليا لقيمة pH والمواد الصلبة الذائبة والنسبة المئوية للحموض الحرة ودليل النضج لعصائر بعض أصناف البرتقال من المنشأ السـوري

نوع الثمار والصنف Class of Citrus and Variety	تاريخ أخذ العينة (الشهر) Month Sampled	درجة الحموضة pH			المـواد الصـلبة الذائبـة الكليـة (درجة) Total Soluble Solids (Brix) (Degrees)			النسبة المئوية للحموض الحرة % Acidity as Citric Acid			دليل النضج (Maturity Index) Solids–Acid Ratio		
		المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.	المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.	المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.	المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.
البرتقال (Orange)													
أ– أبو صرة Navel	تشـرين الثـاني / 2000	3.12	2.78	3.40	10.21	9.20	10.80	2.49	2.15	3.20	4.50	4.04	4.92
	كـانون الأول / 2000	3.39	3.03	3.71	11.70	10.20	13.20	1.46	0.91	2.08	7.72	5.05	9.35
	كـانون الثـاني / 2001	3.77	3.55	4.01	12.90	10.50	14.70	0.92	0.67	1.22	13.67	9.92	15.85
ب– السكري Succari	تشـرين الثـاني / 2000	6.40	6.57	6.76	10.26	9.20	11.00	0.10	0.07	0.13	*	*	*
	كـانون الثـاني / 2001	6.57	6.48	6.67	11.98	10.90	12.90	0.08	0.06	0.10	*	*	*

	شباط / 2001	6.76	6.58	6.90	13.18	12.40	14.00	0.07	0.05	0.10	*	*	*
جـ – البلدي Comun Orange	تشـرين الثـاني / 2000	3.13	2.98	3.22	10.48	9.70	11.3	2.30	1.63	2.88	5.33	3.65	6.85
	كـانون الثـاني / 2001	3.37	3.18	3.42	12.04	10.50	12.90	1.45	0.96	1.95	7.96	6.35	10.20
	شباط / 2001	3.43	3.35	3.50	12.42	10.80	13.50	1.34	0.86	1.84	11.92	10.40	13.54
د – المـــــاوردي Maourdi	تشـرين الثـاني / 2000	3.27	3.20	3.36	9.02	7.70	10.10	1.62	1.31	1.92	5.65	4.80	6.80
	كـانون الثـاني / 2001	3.45	3.28	3.60	9.88	9.00	11.00	1.19	1.02	1.34	8.23	7.30	10.2
	شباط / 2001	3.53	3.40	3.90	11.50	9.80	13.80	1.02	0.85	1.15	11.20	9.90	12.35
هـ – يافاوي Jaffa (Shamouti)	كـــانون الأول / 2000	3.15	3.00	3.34	10.00	9.00	11.70	1.76	1.47	2.24	5.89	4.28	7.31
	شباط / 2001	3.28	3.16	3.38	11.77	10.30	12.80	1.32	1.10	1.66	9.06	7.14	11.80
	آذار / 2001	3.37	3.30	3.46	12.52	10.80	13.50	1.23	1.06	1.30	11.02	9.13	12.10
و – فالنسيا Valencia	كـــانون الأول / 2000	2.88	2.43	3.02	8.57	7.50	10.20	2.33	1.86	2.85	4.17	3.56	5.60
	نيسان / 2001	3.24	3.03	3.48	11.48	9.90	13.20	1.27	1.08	1.44	9.25	7.32	10.48
	أيار / 2001	3.43	3.26	3.65	11.87	10.20	14.40	0.95	0.70	1.28	12.06	9.05	15.02

* لا يمكن حساب دليل النضج بهذه الطريقة لأن تغيرات النسبة المئوية للحموض الحرة في النوع مسكي طفيفة جداً.

جدول رقم (3) القيم الوسطية والحدود الدنيا والعليا للسكاريدات في عصائر البرتقال من المنشأ الســوري

نوع الثمار والصنف Class of Citrus and Variety	تاريخ أخذ العينة (الشهر) Month Sampled	السكاريدات (غ / 100 غ عصير) Saccharides									إجمالي السكاريدات (غ / 100 غ عصير) Total Saccharides		
		أحادية Monosaccharides						ثنائية Disaccharides					
		فركتوز Fructose			غلوكوز Glucose			سكروز Sucrose					
		المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.	المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.	المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.	المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.
البرتقال Orange													
أ– أبو صرة Navel	تشرين الثاني / 2000	2.18	1.55	2.46	2.32	1.76	2.60	3.05	2.24	3.77	7.55	5.55	8.83
	كانون الأول / 2000	2.67	2.35	3.05	2.73	2.43	3.22	3.90	3.28	4.30	9.30	8.06	10.57
	كانون الثاني / 2001	3.25	3.02	3.46	3.52	3.15	3.70	4.80	3.40	5.53	11.57	9.57	12.68
ب– السكري Succari	تشرين الثاني / 2000	3.02	2.24	3.30	3.20	2.42	3.45	1.75	1.32	2.35	7.97	5.98	9.10
	كانون الثاني / 2001	3.70	3.14	4.15	3.88	3.29	4.42	2.62	2.30	3.00	10.20	8.73	11.57
	شباط / 2001	3.85	3.33	4.25	4.04	3.55	4.72	3.22	2.73	3.78	11.11	9.61	12.75

جـ – البلدي Comun Orange	تشـــرين الثـــاني / 2000	2.32	1.62	2.80	2.45	1.79	2.92	3.52	2.65	4.46	8.29	6.06	10.18
	كـــانون الثـــاني / 2001	2.70	2.25	3.00	2.76	2.30	3.20	4.25	3.70	4.82	9.71	8.25	11.02
	شبـاط / 2001	3.20	2.50	3.94	3.48	2.78	4.40	4.90	4.10	5.50	11.58	9.38	13.84
د – المـــــاوردي Maourdi	تشـــرين الثـــاني / 2000	1.58	1.32	1.73	1.62	1.43	1.80	2.67	2.26	2.97	5.87	5.01	6.50
	كـــانون الثـــاني / 2001	2.00	1.56	2.79	2.10	1.70	2.88	3.38	2.65	4.95	7.48	5.91	10.62
	شبـاط / 2001	2.50	2.01	3.35	2.65	2.05	3.58	4.34	2.90	5.60	9.49	6.96	12.53
هـ – *يافاوي* Jaffa (Shamouti)	كـــــانون الأول / 2000	2.40	2.02	2.65	2.45	2.08	2.70	2.90	2.48	3.25	7.75	6.58	8.6
	شبـاط / 2001	2.78	2.16	3.33	3.07	2.20	3.54	3.70	3.14	4.35	9.55	7.50	11.22
	آذار / 2001	3.22	2.40	3.56	3.41	2.53	3.82	4.15	3.55	4.53	10.78	8.48	11.91
و – فالنسيا Valencia	كـــــانون الأول / 2000	1.50	1.15	2.05	1.58	1.22	2.10	2.29	1.65	2.82	5.37	4.02	6.97
	نيسان / 2001	2.41	2.02	2.68	2.48	2.18	2.73	4.02	3.37	4.63	8.91	7.57	10.04
	أيـار / 2001	2.60	2.10	3.07	2.77	2.16	3.12	4.56	3.58	5.70	9.93	7.84	11.89

جدول رقم (4) القيم الوسطية والحدود الدنيا والعليا لكتلة الثمرة والكثافة والن ير والماء في عصير الليمون (الصنف ماير محسن) من المنشأ الســـوري

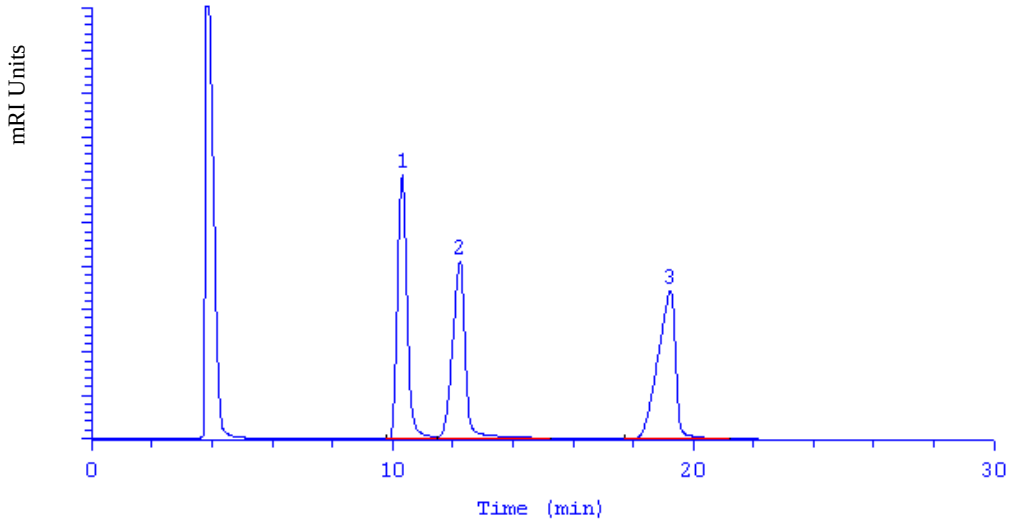
نـــوع الثمـــار والصنف Class of Citrus and Variety	تاريخ أخذ العينة (الشهر) Month Sampled	كتلة الثمرة (غ) Weight Per Fruit			النسبة المئوية للعصير (%) Juice Content			كثافة العصير (غ/سم^3) Density			النسبة المئوية للماء (%) Moisture		
		المتـــوسط Mean	الحـــد الأدنى Min.	الحـــد الأعلى Max.	المتـــوسط Mean	الحـــد الأدنى Min.	الحـــد الأعلى Max.	المتوسـط Mean	الحـــد الأدنى Min.	الحـــد الأعلى Max.	المتـــوسط Mean	الحـــد الأدنى Min.	الحـــد الأعلى Max.
ليمون Lemon													
ماير محسن Improved Myor	**تشـــرين الأول / 2000**	68.23	46.88	88.68	36.69	30.99	39.53	1.028	1.025	1.031	91.06	90.50	91.45
	كـــانون الثـــاني / 2001	79.02	51.80	102.73	42.62	39.80	45.02	1.032	1.030	1.035	89.33	85.60	91.00
	شبـاط / 2001	104.19	66.46	163.62	51.04	46.46	56.83	1.039	1.036	1.042	87.98	84.20	90.22

جدول رقم (5) القيم الوسطية والحدود الدنيا والعليا لقيمة pH والمواد الصلبة الذائبة والنسبة المئوية للحموض الحرة ودليل النضج في عصير الليمون (الصنف ماير محسن) من المنشأ الســوري

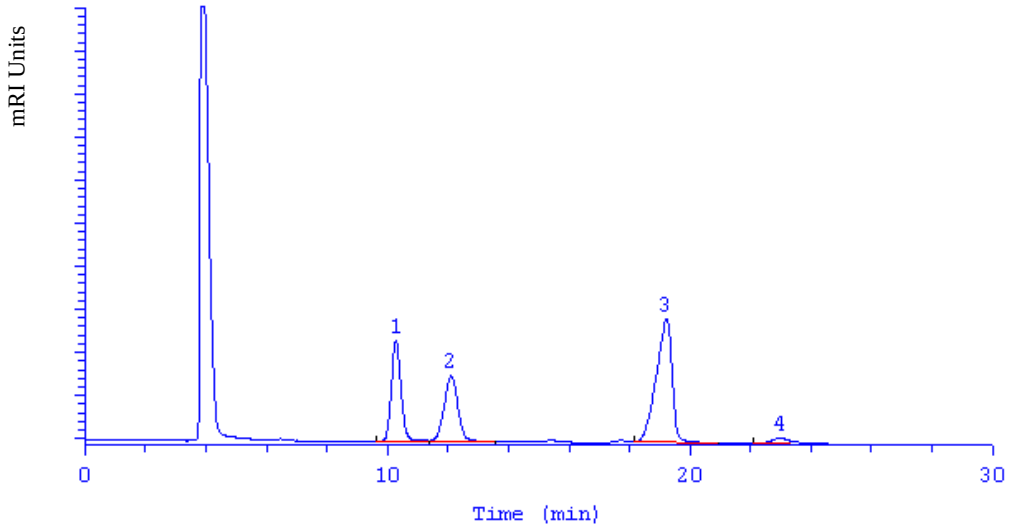
نـــوع الثمـــار والصنف Class of Citrus and Variety	تاريخ أخذ العينة (الشهر) Month Sampled	درجة الحموضة pH			المـواد الصـلبة الذائبـة الكليـة (درجة) Total Soluble Solids (Brix) (Degrees)			النسبة المئوية للحموض الحرة % Acidity as Citric Acid			دليل النضج (Maturity Index) Solids–Acid Ratio		
		المتوسـط Mean	الحـد الأدنى Min.	الحـد الأعلى Max.	المتـوسط Mean	الحـد الأدنى Min.	الحـد الأعلى Max.	المتـوسط Mean	الحـد الأدنى Min.	الحـد الأعلى Max.	المتـوسط Mean	الحـد الأدنى Min.	الحـد الأعلى Max.
ليمون Lemon													
ماير محسن Improved Myor	تشـرين الأول / 2000	2.22	2.17	2.28	7.62	7.00	8.10	4.63	3.85	4.96	2.09	1.81	2.21
	كـانون الثـاني / 2001	2.31	2.28	2.34	9.70	8.20	13.50	5.08	4.47	5.80	1.93	1.83	2.08
	شباط / 2001	2.41	2.35	2.65	11.04	8.50	14.50	6.76	5.54	8.64	1.42	1.22	1.61

جدول رقم (6) القيم الوسطية والحدود الدنيا والعليا للسكاريدات في عصير الليمون (الصنف ماير محسن) من المنشأ الســـوري

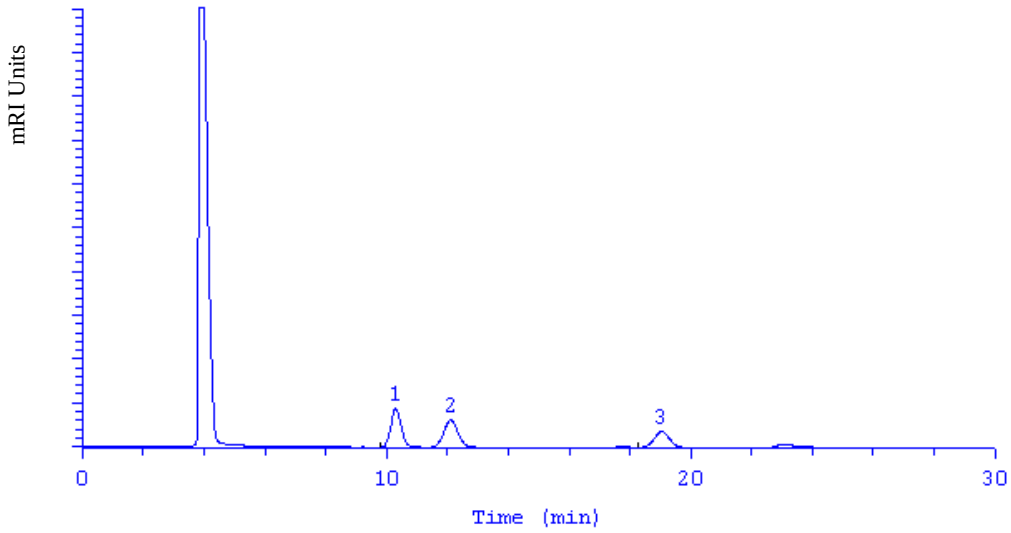
نوع الثمار والصنف Class of Citrus and Variety	تاريخ أخذ العينة (الشهر) Month Sampled	السكاريدات (غ / 100 غ عصير) Saccharidess									إجمالي السكاريدات (غ / 100 غ عصير) Total Saccharides		
		أحادية Mnosaccharides						ثنائية Disaccharides					
		فركتوز Fructose			غلوكوز Glucose			سكروز Sucrose					
		المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.	المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.	المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.	المتوسط Mean	الحد الأدنى Min.	الحد الأعلى Max.
ليمون Lemon													
ماير محسن Improved Myor	تشرين الأول / 2000	0.79	0.49	1.04	0.84	0.58	1.07	0.63	0.52	0.80	2.26	1.59	2.91
	كانون الثاني / 2001	1.00	0.69	1.22	1.03	0.73	1.27	0.70	0.60	0.91	2.73	2.02	3.40
	شباط / 2001	1.05	0.73	1.30	1.10	0.84	1.35	0.95	0.58	1.43	3.10	2.15	4.08



الشكل (1) كروماتوغرام يبيّن فصل مزيج عياري للسكريدات (فروكتوز– غلوكوز– سكروز على الترتيب) ، شروط الفصل محددة في النص.



الشكل (2) كروماتوغرام يبيّن فصل سكاريدات لعينة برتقال من صنف فالنسيا من منطقة اللاذقية في مرحلة النضج، شروط الفصل محددة في النص.



الشكل (3) كروماتوغرام يبيّن فصل سكاريدات لعينة ليمون من صنف ماير من منطقة اللاذقية في مرحلة النضج، شروط الفصل محددة في النص.

المراجع:

.....

[1] Aitzetmüller, K. 1978 – Sugar analysis by high-performance liquid chromatography using silica columns. Journal of chromatography Netherlands, Vol. 156, pp. 354 – 358.

[2] Jeon, IKE J. and Ikins, William G. 1995 – Analyzing Food for Nutrition Labeling and Hazardous Contaminants. Marcel Dekker Inc. NewYork.

[3] Official Methods of Analysis of the AOAC international, 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Arlinton, VA, 1990.

[4] Schwarzenbach, R. 1976 – Achemically bonded stationary phase for carbohydrate analysis in liquid. Journal of chromatography, Vol. 117,pp 206–210.

[5] Jones A.D., Burns I.W., Sellings S.G., and Cox J.A. 1977 – Preparation, optimisation and slurry packing of amino bonded phase for the analysis of sugars in food by High Performance Liquid chromatography. Journal of chromatography, Vol. 144,PP 169–180.

[6] Linden, J.C. and Lawhead, C.L. 1975 – Liquid chromatography of saccharides. Journal of chromatography, Vol. 105,PP 125–133.

[7] Meagher, R. B and Furst, A. 1976 – Reversed- phase high- pressure liquid chromatography of normal rat urinary carbohydrate. Journal of chromatography, Vol. 117,pp 211–215.

[8] Rapid and Reliable Analysis of Beverages. Brochure N67, Water Assoc., Milford, Mass.,1976.

[9] Rocca, J.L. and Rouchouse, A. 1976 – Séparation de Sucres Sur microparticules de silice par chromatographie en phase liquide à haute performance. Journal of chromatography, Vol. 117,PP 216–221.

[10] Sinner, M. 1976 – Separation of metyl ethers of Xylose, Glucose and some other Sugars byLiquid chromatography. Journal of chromatography, Vol. 121,PP122–130.

[11] *الكيمياء التحليلية*، الكتاب الثالث، 1996 – المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم، المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر، دمشق. ص 505 . ترجمة: أ.د. انصلاح الخيمي؛ أ.د. غياث سمينة؛ أ.د. يحيى القدسي؛ أ.د. عبد الرحمن كوريني.

[12] Palmer, J.K. and Brande W.B. 1974 – Determination of Sucrose, Glucose and Fructose by Liquid Chromatography. J. Agr.Food Chem., Vol. 22, pp 709–712.

[13] James, C.S. 1998 Analytical chemistry of food, Aspen publishers, Inc., Gaithersbury, Maryland, U.S.A.

هذا الكتاب مترجم للغة العربية: كيمياء تحليل الأغذية، من منشورات المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم ـ إدارة التربية والمركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق ت ـ م /1998 ص 134 – 139.

[14] Walton, B. Sinclair 1960 –The Orange, It's Biochemistry and physiology. Uiversity of California, Division of Agricultural Sciences.

[15] الشيخ حسن، طه، 1996 – *الحمضيات*، منشورات دار علاء الدين، دمشق.

[16] Paul, J.F., 1993 – Citrus fruit, Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition, Acad. Press, New York.

[17] Brack, M.E.et al., 1994 – Citrus flavonid effect on tumor invasion and metstasis, Food Technology, Vol. 10, PP 121–124.

[18] خليفة، طاهر، 1980 – *أشجار الحمضيات بالمملكة العربية السعودية*، مركز الأبحاث الزراعية بنجران. إصدار وزارة الزراعة والمياه، الرياض– السعودية.

[19] Reuther,W.; Batchelor, L.D.and Webber, H.J., 1968 – The Citrus Industry, Vol. II, Revised Edition, University of California, Divison of Agricultural Sciences.