مجلة جامعة الملك سعود، م١٨، العلوم الزراعية، ص ص ١١٥-١٣٩ (١٤٢٦هـ/٢٠٠٦)

حركية تغير لون معجون التمر الصفري خلال التخزين

منصور ناجي إبراهيم والحسين بن محمد عسيري

قسم الهندسة الزراعية، كلية علوم الأغذية والزراعة، جامعة الملك سعود، الرياض.

(قدم للنشر في ١٤٢٦/١/٦هـ ؛ قبل للنشر بتاريخ ١٤٢٦/١٠/١٨هـ)

ملخص البحث. يُعد تغير لون معجون التمر وتحوله إلى اللون الغامق بعد الإنتاج أحد المشاكل التي يواجهها القطاع الصناعي. وفي هذا البحث تم دراسة تأثير إضافة إحدى مضادات التلون البني الطبيعية - حمض الأسكوربيك (فيتامين ج)- إلى معجون التمر الصفري للحفاظ على اللون أو تقليل تدهوره، عند محتويات رطوبية (١٥، ٢٤، ٣٣٪) على أساس جاف، ودراسة حركية تغير اللون عند درجات حرارة تخزين (٢٥، ٣٥، ٤٥°م). وتدل النتائج على انخفاض قيمة مركبة الوضوح L* (Lightness) مع الزمن باتجاه اللون الأسود وبالتالي إغمقاق اللون لاسيما عند درجات الحرارة العالية ٤٥°م، والمحتوى الرطوبي العالي ٣٣٪ حيث وصلت نسبة الانخفاض بعد ٧٠ يوماً إلى ٦٧٪، والمركبة a* (red-green) حوالي ٩٤٪، وللمركبة b* (Blue-yellow) فكانت ٩٩٪، في كل من العينات المعاملة بحمض الأسكوربيك والشاهد. كما بينت النتائج أن حاصل ضرب مركبات اللون الأساسية (L* × a* × b*) تعبر عن تغير لون معجون التمر بشكل مرضي، وأن تغير اللون يمكن وصفه بنموذج حركي من الرتبة الأولى (n= 1). وقد تراوحت قيم ثابت معدل التفاعل (k_c) من - ٠,٠٠٣٤ إلى ٠,١٣٢٣ يوم$^{-1}$. وطاقة التنشيط (E_a) من ٥٩ إلى ١٠١ ك. جول/ك.مول$^{-1}$.

المقدمة

بلغ الإنتاج العالمي للتمور ٦,١٤ مليون طن عام ٢٠٠٢م [١]، كما بلغ إنتاج المملكة العربية السعودية لنفس العام ٨١٧,٨٨٧ طن [٢]، أي ما يعادل ١٣٪ من الإنتاج العالمي. ومع تزايد الاهتمام بإنتاج وتصنيع التمور فقد بلغ عدد مصانع التمور المرخصة بالمملكة حتى ٥/٩/ ٢٠٠٢م ٣٨ مصنعاً بطاقة إنتاجية تبلغ ١٣٣,٥٦٣ طن، تنحصر منتجاتها الرئيسة في التمور المكبوسة، والمفرودة، والمعبأة تحت تفريغ، والمحشوة باللوز، بالإضافة إلى بعض المنتجات التحويلية مثل الدبس، والخل، والخميرة، وسكر التمر، ورقائق التمر، وحلوى التمر، ومربيات ومرملاد التمر، بالإضافة إلى الأعلاف الحيوانية، ومنتجات أخرى؛ من بينها ١٣ مصنعاً منتجاً لعجائن التمر بطاقة إنتاجية حوالي ١١,٠٤٤ طن [٣، ص ١١٥-١٢١].

ويعتبر اللون من خصائص الجودة المهمة للمواد الغذائية، والمؤثرة في إقبال المستهلك على سلعة معينة ولأنه يمثل الخاصية الأولى التي تترك الانطباع الأول للمشاهدة [٤].

تكاد الدراسات السابقة المتعلقة بدراسة حركية تغير لون معجون التمر أن تكون معدومة، من هذه الدراسات القليلة البحث الذي أجراه يوسف وآخرون حيث تم إضافة ٠,٢٪ حمض الأسكوربيك، و٠,٢٪ حمض الستريك معاً إلى عجينة تمر صنف الرزيز، ثم خزنت عند ثلاث درجات حرارة (٥ ، ٢٥ ، ٥٠°م). وبعد التخزين تم الحصول على مستخلصات مرشحة من العجائن وقياس اللون لها بواسطة جهاز(Spectrophotometer) عند ٥٢٠ نانومتر. وخلصت الدراسة إلى أنه لا يوجد تأثير لحمض الأسكوربيك في التقليل من التغير في لون مستخلص العجائن المخزنة عند ٥٠°م، وأن التغير كان طفيفاً عند درجة حرارة التخزين ٢٥°م، وأن التخزين المبرد عند ٥°م أدى إلى احتفاظ مستخلص العجائن

بلونها دون أي تغيير، وهذا اللون لا يعبر عن اللون الحقيقي للعجين وإنما يعبر عن مقدار الإنعكاس عند طول موجي محدد للون مستخلص العجين [٥]. وقد أجرى نفس الباحثين دراسة أخرى للظروف المثلى لتصنيع عجينة تمر الرزيز. أشارت النتائج إلى إمكانية المعاملة بالبخار أو النقع بالماء في تصنيع عجينة التمر. كما أدت إضافة حمض الستريك إلى العجين بنسبة ٠,٢٪ بشكل منفرد إلى تحسين صفات العجينة الحامضية. وأن نقع التمور في الماء لمدة ١٠ دقائق أدى إلى الحصول على عجينة ذات نشاط مائي (a_w) مقبول يحول دون تعرضها للتلف الميكروبي أوالأكسيدي [٦].

يهدف البحث الحالي إلى دراسة تأثير درجة الحرارة، والمحتوى الرطوبي على حركية تغير لون معجون التمر الصفري، عند إضافة وعدم إضافة كمية محددة من حمض الأسكوربيك؛ وذلك من خلال الحصول على الصيغة المناسبة التي تصف حركية تغير لون المعجون باستخدام مركبات اللون الأساسية (L*, a*, b*)، ومن ثم تحديد رتبة التفاعل (n)، وثابت معدل التفاعل (k_c) لحركية تغير اللون، وحساب قيم طاقة التنشيط (E_a).

المواد وطرق البحث

١- تحضير معجون التمر

تم الحصول على التمر الخام، صنف الصفري، من إنتاج محافظة ضرماء بمنطقة الرياض للموسم الزراعي ٢٠٠٣م. تم قياس المحتوى الرطوبي للتمر باستخدام جهاز (Halogen Moisture Analyser, HR73 Halogen, Switzerland) حيث كان ٩,٥ ٪ على أساس جاف. تم غسل التمر يدوياً بالماء لمدة تتراوح من ٣ إلى ٥ دقائق مع التقليب المستمر، ثم ترك ليجف في جوالمعمل (٢٥°م تقريباً) ولمدة ٢٤ ساعة. وبعد ذلك تم نزع النوى آلياً باستخدام آلة فصل نوى التمر (مصنع عمر أسعد زللي لصناعة مكائن التمور- المدينة المنورة). ثم فرم لب التمر الناتج بفرامة ميكانيكية (90S-2, Italy) ليمر من خلال فتحات أقطارها ٤,٥ مم لمرة واحدة.

٢- التحكم في المحتوى الرطوبي لمعجون التمر، وإضافة حمض الأسكوربيك

تم إضافة الماء المقطر إلى العجين للتحكم في المحتوى الرطوبي، وذلك بعد حساب كمية الماء، ومقدار الوزن الجاف للعجين، ومن ثم إضافة القدر المناسب من الماء للحصول على المحتوى الرطوبي المناسب في الحدود مابين ١٥- ٣٥٪ على أساس جاف؛ وذلك لأن منتجات معجون التمر تكون في هذا المدى، كما أن المحتوى الرطوبي ٣٥٪ يمثل الحد الأعلى للحصول على نشاط مائي أقل من المدى الحرج (٠,٨- ٠,٨٨)؛ وذلك لضمان عدم النمو الميكروبي [٧، ص ٥٠-٥٤]. ثم خلط العجين مع الماء المضاف لمدة ساعة واحدة لضمان التوزيع الجيد للماء. كما تم التأكد من مستوى النشاط المائي للمعجون وذلك باستخدام جهاز (Aqua Lab, Model CX-2, readability 1mg, Decagon Devices Inc.,Washington) وقد تراوحت قيم النشاط المائي للمعجون من ٠,٤٣ إلى ٠,٦٩ للمحتويات الرطوبية الثلاثة لحالتي الإضافة وعدم الإضافة. كما تم قياس المحتوى الرطوبي بعد إضافة الماء للعجين حيث كان ١٥، و٢٤ و٣٣٪. وقد كان التفاوت الأقصى في متوسطات المحتوى الرطوبي للحالات الثلاث ±١٪. أما العينات التي يضاف إليها حمض الأسكوربيك بمعدل ٠,٥٪ فيتم إذابة مسحوق الحمض (L-ASCORBIC ACID AR, Assay min. 99%, M.W. 176.13 U. K) بوضع الكمية السابقة مع الماء المقطر المضاف للتحكم في رطوبة العجين، حيث تغير متوسط الرقم الهيدروجيني (pH) للعجين من ٦,٠٩ إلى ٥,٢٣ بعد إضافة الحمض، وكان التفاوت الأقصى للرقم الهيدروجيني للمحتويات الرطوبية الثلاثة ±٠,٢١٪. وهذه النسبة من الكمية المضافة أدت إلى إحداث تغير في الرقم الهيدروجيني مقداره المتوسط ١٤٪.

٣- تعبئة وتغليف المعجون

تم تعبئة العجائن في عبوات بلاستيكية بقطر ٧ وارتفاع ٣,٥ سم، وتستوعب ١٥٠ جم عجين تقريباً، وتغلف العلب بإحكام بغلاف بلاستيكي شفاف من البولي إيثيلين سمكه ٨٠ ميكرون، ثم تلف بشريط لاصق على جوانبها لإحكام الغلق. وقد أختير هذا النوع من الأغلفة كونه من أقل الأنواع إنفاذاً للرطوبة [٨]، وكما أفاد Ahmed and Shivhare

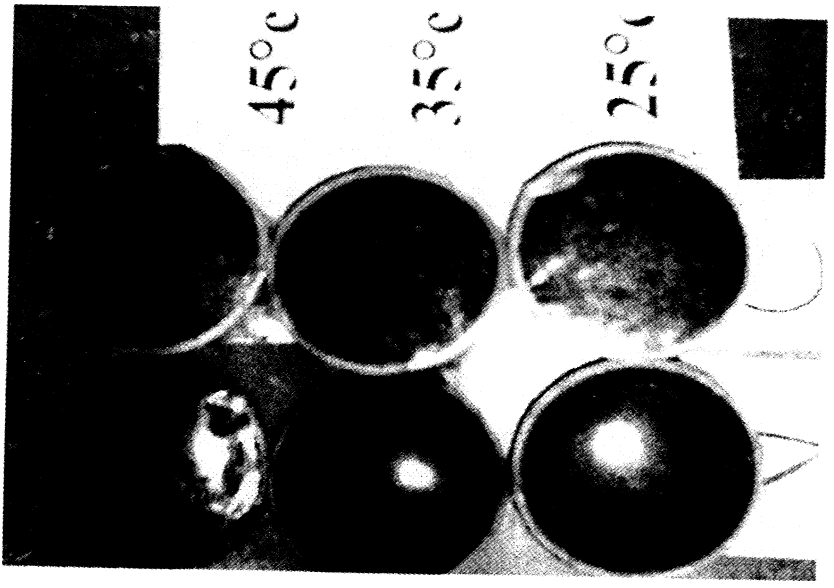
أن تدهور لون معجون البصل أثناء التخزين عند التعبئة في أغلفة من البولي إيثيلين عالية الكثافة (HDPE) كان أقل عند المقارنة بأغلفة البولي إثيلين (PET)، أوفي العبوات الزجاجية (Glass) [٩]. ثم خزنت العينات على ثلاثة مستويات من درجات الحرارة: ٢٥°م (درجة حرارة الغرفة)، ٤٥°م (درجة الحرارة التي يمكن التعرض لها في بيئة صحراوية)، ٣٥°م (درجة حرارة وسطية). ويتم التحكم في درجات الحرارة باستخدام حضانات مظلمة تثبت عند درجات الحرارة المستهدفة. كما تم قياس درجات الحرارة والرطوبة النسبية بشكل مستمر بواسطة مجسات موصلة بلاقط بيانات (Data Logger, testo 177- H1)، وقد كان متوسط الرطوبة النسبية داخل الحضانات خلال فترة التخزين ١٧,٧ ± ٥٪، وكان التفاوت الأقصى في درجات الحرارة الثلاث لا يتعدى ± ١°م خلال كل فترة التخزين.

٤- قياس لون معجون التمر

تم قياس اللون للعينات بواسطة جهازقياس اللون Color Flex, Model No.45/0, (USA) والمصنع من قبل شركة (Hunter Lab Reston, VA) عند درجة حرارة الغرفة العادية (٢٥°م) ولستة مكررات ؛ وذلك بقياس المركبات الأساسية للون (L*, a*, b*) عند فترات زمنية تبدأ مباشرة بعد الحصول على العجين (عند الزمن صفر)، ثم بعد يوم واحد، يومان، ٤ أيام، ٧ أيام، ١٤ يومًا ثم كل أسبوعين، حتى نهاية مدة التخزين (٧٠ يوم). وتمثل قراءة اللون لكل عينة متوسط لقراءة ثلاث أماكن مختلفة من سطح العينة وعليها الغلاف البلاستيكي ؛ وذلك بتدوير العينة باليد ضد عقارب الساعة ثلث دورة لكل قراءة.

النتائج والمناقشة

خلال إجراء التجربة لوحظ أن تغير اللون المرئي عند ظروف التخزين المختلفة مع مرور الزمن (وخاصة الأسابيع الأولى) كان أقل في العينات المضاف إليها حمض الأسكوربيك، بينما العينات التي لم يضاف لها الحمض كانت تميل إلى الإسمرار أو اللون الغامق كماهو موضح بالشكل رقم (١). كما لوحظ تمدد (انتفاخ) وظهور فقاعات هواء مابين سطح العجين والغلاف عند درجات الحرارة ٣٥ و٤٥ °م في العينات المعاملة بحمض الأسكوربيك، ولم يشاهد ذلك على العينات الغير معاملة بالحمض.

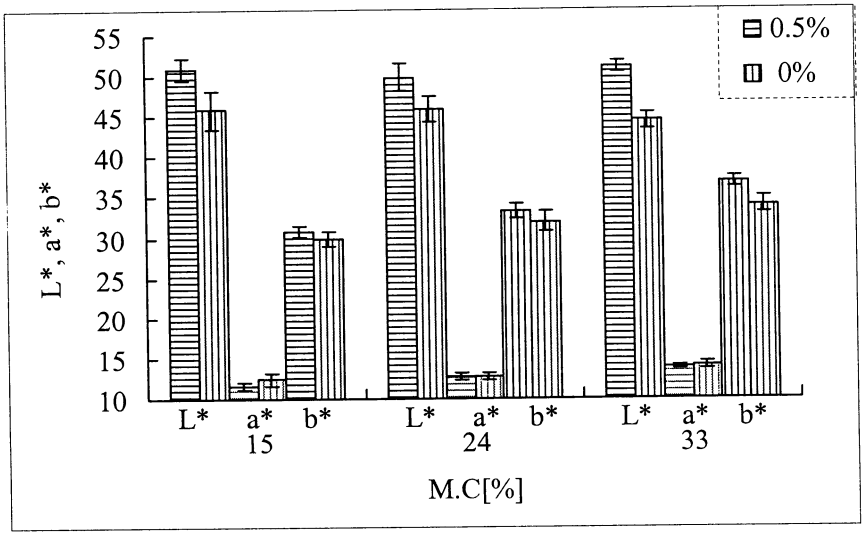


الشكل رقم (١). تغير اللون مع درجات الحرارة للمحتوىالرطوبي ٢٤٪، بعد مرور ٢٨ يوم، الصف العلوي مضاف حمض الأسكوربيك لمعجون التمر، بينما عينات الصف السفلي لم يتم إضافة الحمض إليها.

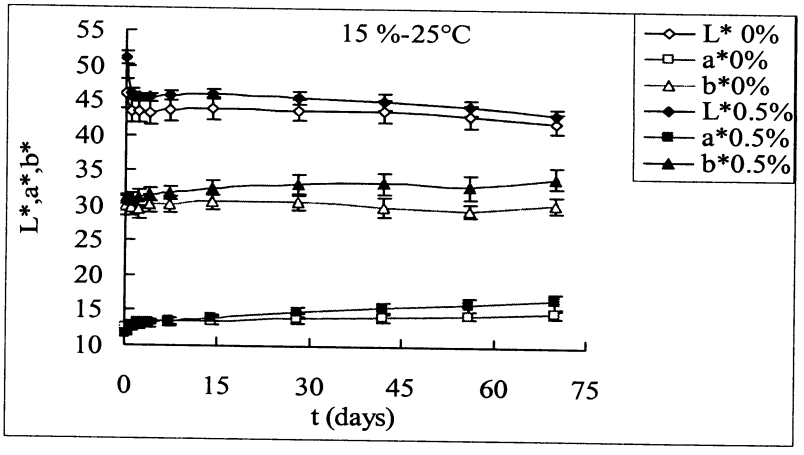
نمط تغير اللون

تأثرت الحالة الابتدائية للون المعجون بوجود حمض الأسكوربيك من عدمه، حيث دلت النتائج أن متوسطات قيم مركبات اللون L*, b* في الحالة الابتدائية للعينات المضاف إليها الحمض أكبر من العينات الغير مضاف إليها الحمض، بينما لم تتغير قيم مركبة a* (الشكل رقم٢). أما زيادة المحتوى الرطوبي فقد أثر في مركبتي a*,b* بالزيادة (زيادة احمرار واصفرار اللون) أما المركبة L* فلم تتغيروذلك في حالتي وجود الحمض وعدمه. كما بينت النتائج أن جميع مركبات اللون (L*, a*, b*) تتغير مع الزمن بمعدل يختلف حسب درجة حرارة التخزين، والمحتوى الرطوبي للمعجون، ووجود حمض الأسكوربيك من عدمه. فقد انخفضت قيم متوسطات مركبة الوضوح L* (Lightness) مع الزمن باتجاه

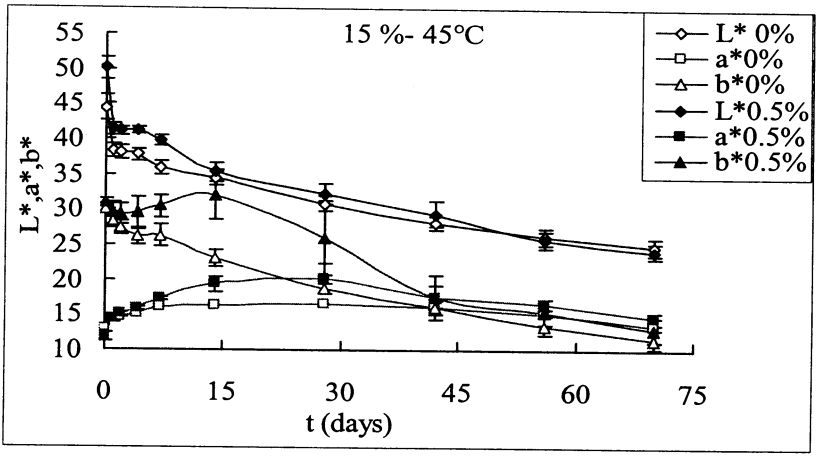
اللون الأسود وبالتالي اغمقاق اللون لاسيما عند درجات الحرارة العالية ٤٥°م، والمحتوى الرطوبي العالي ٣٣٪ حيث وصلت نسبة التغيرالقصوى إلى٦٧٪، والمركبة a* (Red-green) ٩٤٪، وأما المركبة b* (Blue-yellow) فكانت ٩٩٪ في نهاية فترة التخزين (٧٠ يومًا) في كل من العينات المعاملة بحمض الأسكوربيك وغير المعاملة. ويلاحظ تقارب نسبة الانخفاض في مركبات اللون في نهاية فترة التخزين، وقد يعود ذلك إلى أن تأثير الحمض في مركبات اللون ينخفض مع مرور الزمن بسبب تدهوره، وتأثره بدرجة الحرارة (الجدول رقم١). وقد اتضح أن معدل التغير في مركبات اللون الأساسية يكون أكبر خلال اليوم الأول من التخزين، ثم يتناقص معدل التغير بعد ذلك. وتبين الأشكال أرقام (٣، ٤، ٥، ٦) نمط التغير في مركبات اللون الأساسية عند النهايات العليا، والدنيا لدرجات الحرارة، والمحتويات الرطوبية المستخدمة.



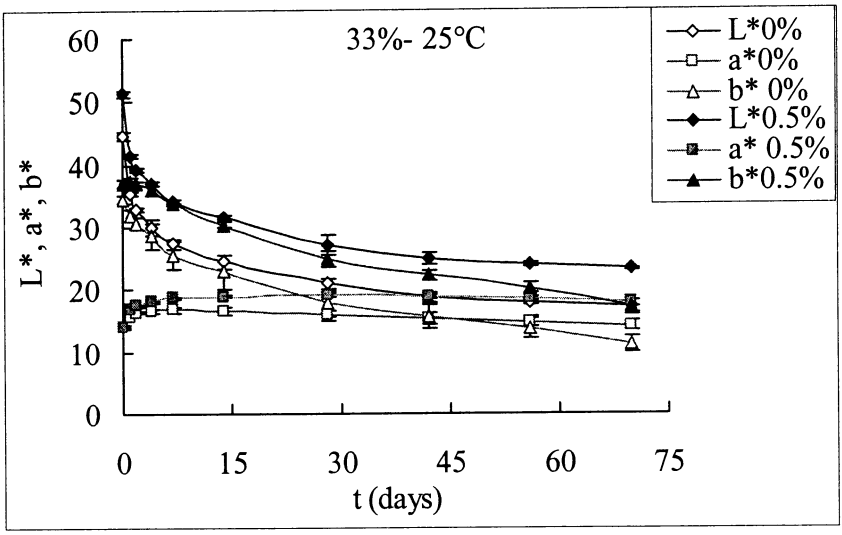
الشكل رقم (٢). قيم مركبات اللون الأساسية عند الحالة الابتدائية لمعجون التمر للمحتويات الرطوبية المختلفة في حالتي إضافة الحمض (٠,٥٪) وعدمه (صفر٪).



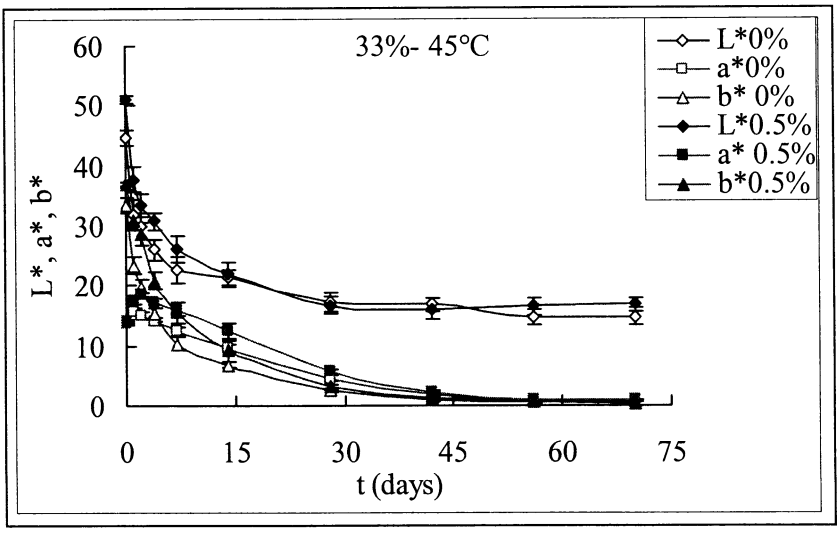
الشكل رقم (٣). تغير متوسط قيم مركبات اللون الأساسية مع الزمن عند محتوى رطوبي ١٥٪ ودرجة حرارة ٢٥°م للعينات المضاف إليها حمض الأسكوربيك (٠,٥٪)، والعينات الغيرمضاف إليها الحمض (صفر٪).



الشكل رقم (٤). تغير متوسط قيم مركبات اللون الأساسية مع الزمن عند محتوى رطوبي ١٥٪ ودرجة حرارة ٤٥°م للعينات المضاف إليها حمض الأسكوربيك (٠,٥)، والعينات الغيرمضاف إليها الحمض (صفر٪).



الشكل رقم (٥). تغير متوسط قيم مركبات اللون الأساسية مع الزمن عند محتوى رطوبي ٣٣٪ ودرجة حـــرارة ٢٥°م للعينات المضاف إليها حمض الأسكوربيك (٠,٥٪)، والعينات الغيرمضاف إليها الحمض (صفر٪).



الشكل رقم (٦). تغير متوسط قيم مركبات اللون الأساسية مع الزمن عند محتوى رطوبي ٣٣٪ ودرجة حرارة ٤٥°م للعينات المضاف إليها حمض الأسكوربيك (٠,٥٪)، والعينات الغيرمضاف إليهـــا الحمض (صفر٪).

الجدول رقم (١). متوسط قيم مركبات اللون قبل التخزين، وفي نهاية فترة التخزين، ونسبة التغير القصوى التي حدثت عند درجة الحرارة ٤٥°م، ومحتوى رطوبي ٣٣٪.

الزمن (يوم)	المحتوى الرطوبي (٪)	درجة الحرارة (°م)	عدم إضافة الحمض صفر(٪)			إضافة الحمض ٠,٥(٪)		
			b*	a*	L*	b*	a*	L*
صفر	١٥	قبل التخزين	٢٩,٨٨	١٢,٤٣	٤٥,٨٥	٣٠,٧٧	١١,٦٢	٥٠,٩٢
	٢٤		٣١,٩٨	١٢,٧٤	٤٥,٩٣	٣٣,٣٤	١٢,٦٢	٤٩,٨٨
	٣٣		٣٤,٠٣	١٤,٠٥	٤٤,٤٩	٣٦,٩٤	١٣,٨٣	٥١,١٦
٧٠	١٥	٢٥	٣٠,٣٣	١٤,٧٧	٤٢,٠٣	٣٤,١٨	١٦,٦٧	٤٣,٠٦
		٣٥	٢٦,١٤	١٦,٩٩	٣٥,٠٤	٣٠,٣١	١٩,٦٥	٣٦,٤٨
		٤٥	١١,٥٦	١٣,٢٨	٢٤,٧٤	١٢,٩١	١٤,٥١	٢٤,١٣
	٢٤	٢٥	١٩,٧٧	١٦,٢٢	٢٥,٥٩	٢٣,٢٧	١٨,٤٣	٢٨,٨٤
		٣٥	٧,٩٣	١١,٣٩	٢١,٩٧	١٣,٤١	١٦,٨٨	١٩,٤٩
		٤٥	١,٠٥	٢,٢٨	١٨,٦٩	٠,٩٦	٢,١٦	١٧,٠٦
	٣٣	٢٥	١١,١٩	١٤,١٩	١٧,٣١	١٧,١٥	١٧,٧٦	٢٣,١٨
		٣٥	٣,٣٣	٦,٩٥	١٥,٨٠	٤,٨٢	٨,٩١	١٨,٧٢
		٤٥	٠,٤٨	٠,٧٦	١٤,٨٥	٠,٣٧	٠,٨٢	١٦,٩٩
أقصى نسبة تغير(٪)			٩٨,٥٩	٩٤,٥٩	٦٦,٦٢	٩٩,٠٠	٩٤,٠٧	٦٦,٧٩

التحليل الإحصائي

تم استخدام البرنامج الإحصائي SAS وفقا لطريقة تحليل التباين واستخدام اختبار أقل فرق معنوي (LSD) عند مستوى معنوية ٥٪ لتحليل البيانات [١٠]. أوضحت نتائج التحليل الإحصائي أن مركبات اللون الأساسية تتأثر سلباً بزيادة المحتوى الرطوبي، وارتفاع درجة حرارة التخزين. حيث كانت قيم متوسطات مركبات اللون الأساسية للعينات المعاملة بحمض الأسكوربيك أعلى من تلك التي لم تعامل بالحمض مع وجود فروق معنوية، كما هو موضح بالجدول رقم (٢). ولدراسة أثر التداخلات بين العوامل المختلفة خلال كل فترة التخزين عند المحتويات الرطوبية، ودرجات حرارة التخزين المختلفة، وإضافة، وعدم إضافة الحمض، وُجد أن قيم متوسطات مركبات اللون الأساسية للعينات المعاملة بحمض الأسكوربيك كانت أعلى من تلك التي لم تعامل بالحمض عند جميع الظروف، كما يتضح ذلك في نتائج التحليل الاحصائي الجدول رقم (٣).

الجدول رقم (٢). نتائج التحليل الإحصائي لتأثير إضافة حمض الأسكوربيك على مركبات اللون الأساسية لمعجون التمر عند الظروف المختلفة، عند مستوى معنوية ٥٪.

مستوى إضافة الحمض(٪)	B*	a*	L*
صفر	٢١,٣١ب	١٣,٤٨ب	٣١,٠٨ب
٠,٥	٢٥,١٠أ	١٥,٠٥أ	٣٤,٢٤أ

* الأرقام المرتبطة بحروف غير متشابهة تدل على وجود فروق معنوية.

الجدول رقم (٣). نتائج التحليل الاحصائي لتأثير الظروف المختلفة على مركبات اللون الأساسية لمعجون التمر خلال كل فترة التخزين في حالتي المعاملة بحمض الأسكوربيك وعدم المعاملة عند مستوى معنوية ٥٪.

مستوى إضافة الحمض (٪)	المحتوى الرطوبي (٪)	درجة الحرارة (°م)	b*	a*	L*
صفر	١٥	٢٥	٣٠,٠٥	١٣,٥٨	٤٣,٥٦
		٣٥	٢٩,٠٦	١٤,٩	٣٩,٩٨
		٤٥	٢٢,١٤	١٥,٠٤	٣٣,٩
	٢٤	٢٥	٢٥,٥٨	١٥,٣٨	٣١,٧٥
		٣٥	٢٠,٣٦	١٤,٤	٢٩,٢١
		٤٥	١٣,٦٤	١٠,٨٤	٢٥,٧٢
	٣٣	٢٥	٢٣,٢٤	١٥,٦٣	٢٦,٩٦
		٣٥	١٦,٣١	١٢,٦٦	٢٤,٦٤
		٤٥	١١,٣٦	٨,٨٥	٢٣,٩٨
٠,٥	١٥	٢٥	٣٢,٢٢	١٤,١٤	٤٥,٧٦
		٣٥	٣١,٥٤	١٥,٧٤	٤٢,٩٢
		٤٥	٢٥,٣٨	١٦,٢٥	٣٦,٠٣
	٢٤	٢٥	٢٩,٦٨	١٦,٧١	٣٥,٤٦
		٣٥	٢٤,٩٣	١٧,٠٢	٣٠,٧٢
		٤٥	١٦,٥٥	١٢,٢٦	٢٧,٣٤
	٣٣	٢٥	٢٩,٦١	١٧,٨٢	٣٣,٣٩
		٣٥	٢١,٢١	١٤,٩٤	٢٩,٧٢
		٤٥	١٤,٧٧	١٠,٤٩	٢٦,٧٧
أقل فرق معنوي (LSD)			٢,٤٤	١,٦٢	١,٨٣

صيغة تغير اللون، وحساب رتبة التفاعل

استخدمت الطريقة التكاملية لتحديد رتبة التفاعل، والتي تعتمد على فرض حركية التفاعل ومن ثم التحقق من ذلك [١١، ص ١٤]، وذلك بتطبيق صيغتي معادلة حركية التفاعل من الرتبة صفر($n = 0$) معادلة رقم (١) أوالرتبة الأولى ($n = 1$) معادلة رقم (٢).

$$C_i - C_t = k_c t \quad \text{.....(١)}$$

$$Ln\left(\frac{C_i}{C_t}\right) = k_c t \quad \text{.....(٢)}$$

حيث:

C_i: القيمة الابتدائية المقاسة للصيغة المناسبة للتعبير عن تغير اللون (عند الزمن صفر).

C_t: القيمة المقاسة للصيغة المناسبة للتعبير عن تغير اللون عند أي زمن.

t: الزمن (يوم).

k_c: ثابت معدل تغير صيغة اللون (يوم$^{-1}$).

وقد استخدمت مجموعة من الصيغ لتحديد الصيغة المناسبة لوصف تغير لون معجون التمر، ومنها التغير الكلي للون [١٢، ص ٥١١-٥١٢].

$$E = \left[L^{*2} + a^{*2} + b^{*2}\right]^{0.5} \quad \text{.....(٣)}$$

E: التغيرالكلي للون.

كما استخدمت صيغة درجة اللون (Chroma) [١٣] التي تعبرعن مقدارالتغير في مركبتي اللون a*, b* في المستوى الأفقي كنسبة مئوية.

$$Chroma(C^*) = \left(a^{*2} + b^{*2}\right)^{0.5} (\%) \quad \text{.....(٤)}$$

واستخدمت كذلك صيغة زاوية تدرج اللون (Hue angle) التي تعبرعن مقدارالزاوية التي تتحرك بها المركبتين (a*, b*) في المستوى الأفقي، ويعبر عنها بالدرجات.

$$Hueangle\ (h^*) = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) (^\circ) \quad \text{.....(٥)}$$

كما استخدمت بعض الصيغ (توليفة من المركبات الأساسية للون) لبحث إمكانية تعبيرها عن حركية تغير اللون أثناء فترة التخزين مثل حاصل ضرب المركبات (L* × a* × b*) و

[(L*× a*)/b*] و[L*/(a*× b*)] و[(L*× b*)/a*] [١٤]. وفي جميع هذه الصيغ تم حساب قيم معامل الارتباط (R^2) لكل الصيغ التي تم تطبيقها على معادلتي الحركية (١) و (٢)، وكانت النتائج كماهو موضح بالجدول رقم (٤). وبمقارنة قيم متوسطات معامل الارتباط عند نموذجي الحركية يتضح أن الصيغة (L*× a*× b*) وزاوية تدرج اللون Hue angle وصفتا حركية التفاعل بشكل مرضي عند استخدام معادلة الحركية من الرتبة الأولى (n=1). إذ كانت متوسطات قيم معامل الارتباط للصيغتين (L*×a*×b*)، وزاوية تدرج اللون، هي ٠,٨٥، وبالرغم من تساوي قيمتي معاملي الارتباط لهما، إلا أنه تم اختيار الصيغة (L*× a*× b*) لوصف حركية تدهوراللون لمعجون التمر؛ لأنها تحتوي على المركبات الثلاث التي تصف اللون في جميع الاتجاهات، بينما تفتقرصيغة زاوية تدرج اللون إلى وجود المركبة (L*). واستخدام الصيغة (L*× a*× b*) يتشابه مع ما استخدمه كل من Ahmed *et al.* و Nisha *et al.* [١٥، ١٦] ولكن بنظام هنتر (L× a× b) لوصف تغير لون حساء ومعجون أوراق الكزبرة المعامل حرارياً، وعند التخزين، وتغير اللون المرئي في السبانخ أثناء المعاملة الحرارية، على التوالي. وبناءً على ذلك تم استخدام صيغة حاصل ضرب المركبات الأساسية للون معجون التمر في نموذج حركي من الرتبة الأولى، وطبقت الصيغة بالشكل التالي:

$$Ln\left[\frac{(L*\times a*\times b*)_i}{(L*\times a*\times b*)_t}\right] = k_c t \quad \text{.....} \quad (٦)$$

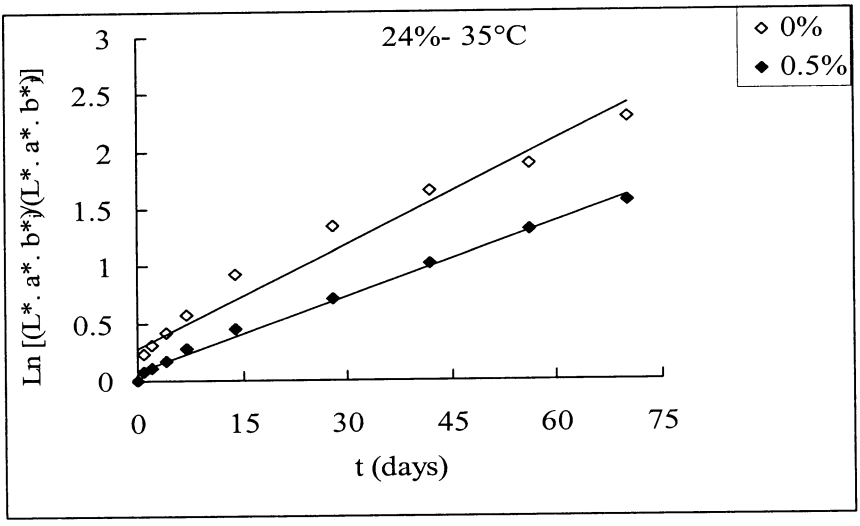
كما أن انطباق معادلة الحركية من الرتبة الأولى على حركية تدهور اللون في معجون التمر تتفق مع دراسات لمنتجات غذائية أخرى مثل معجون البصل، وحساء الفلفل الأخضر الحار، وعصير العنب، ومعجون الثوم أثناء المعاملات الحرارية، والتخزين؛ أوضحت أن تدهور اللون في هذه المنتجات يتبع نموذج حركي من الرتبة الأولى [٩، ١٤، ١٧، ١٨].

الجدول رقم (٤). متوسط قيم معاملات الارتباط (R^2) للصيغ التجريبية عند استخدام نموذج حركي من الرتبة صفر (n = 0) معادلة (١)، ونموذج حركي من الرتبة الأولى (n = 1) معادلة (٢) .

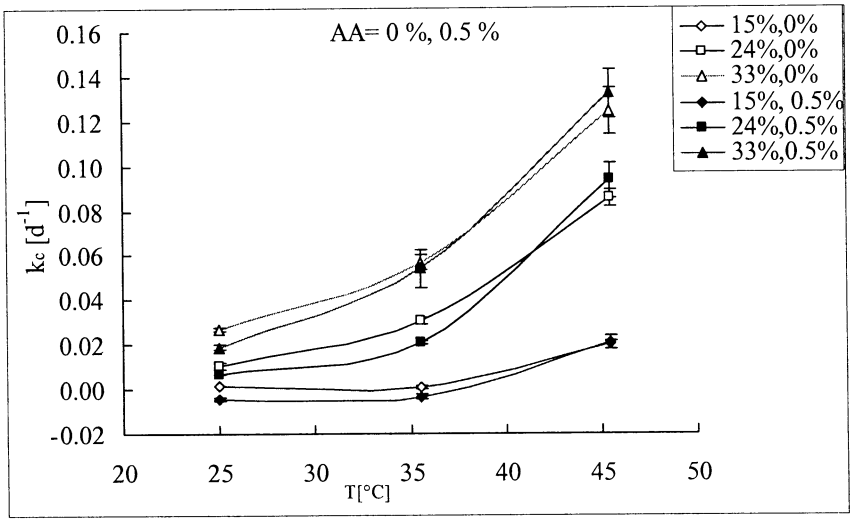
الصيغ التجريبية	معامل الارتباط (R^2)	
	$n = 0$	$n = 1$
(E_i/E_t)	٠,٦٨	٠,٧٥
$(L^*\times a^*\times b^*)$	٠,٧١	٠,٨٥
$[(L^*\times a^*)/b^*]$	٠,٧٣	٠,٧٣
$[L^*/(a^*\times b^*)]$	٠,٥١	٠,٥٩
$[(L^*\times b^*)/a^*]$	٠,٥٩	٠,٧٩
Chroma (%)	٠,٧٨	٠,٨٢
Hue angle (°)	٠,٨٣	٠,٨٥

حساب ثابت معدل تغير لون معجون التمر

يدل ثابت معدل تغير لون معجون التمر على سرعة التغير، ويحسب من مقدار ميل المعادلة رقم (٦). ويبين الشكل رقم (٧) نموذج من البيانات تبين مدى انطباق النموذج الحركي مع البيانات الحقيقية عند درجة الحرارة، والمحتوى الرطوبي المتوسطتين في التجربة، كما يبين الجدول رقم (٥) قيم ثابت معدل تغير لون معجون التمر عند مختلف المعاملات. ومن المهم ملاحظة أن القيم السالبة لثابت معدل التغير للون (k_c) تعكس حدوث تحسن في اللون. كما يبين الشكل رقم (٨) نمط تغيرقيم ثابت معدل تغير حاصل ضرب المركبات الأساسية للون عند المعاملات المختلفة. حيث كانت أقل قيمة له - ٠,٠٠٤٤ يوم$^{-1}$ عند درجة الحرارة ٢٥°م ومحتوى رطوبي (١٥٪) عند إضافة حمض الأسكوربيك، بينما كانت أعلى قيمة ٠,١٣٢٣ يوم$^{-1}$ عند درجة الحرارة ٤٥°م وأعلى محتوى رطوبي (٣٣٪) عند إضافة حمض الأسكوربيك كذلك. ويبين الجدول رقم (٦) مدى تأثير المعاملات المختلفة في ثابت معدل تغير لون معجون التمرعند مستوى معنوية ٥٪. حيث إن درجة الحرارة، والمحتوى الرطوبي لهما تأثير معنوي عند المستويات المختلفة في سرعة تغير اللون، بينما لا تؤثر إضافة الحمض بشكل معنوي في سرعة التغير للون، وإن كان متوسط ثابت معدل التغير للون معجون التمر عند عدم إضافة الحمض أعلى منه عند الإضافة.



الشكل رقم (٧). نموذج من البيانات يدل على تطابق القيم الحقيقية مع النموذج الحركي من الرتبة الأولى عند المحتوى الرطوبي ٢٤٪، ودرجة الحرارة الوسطى٣٥°م، للعينات المضاف إليها حمض الأسكوربيك (٠,٥٪)، والعينات الغيرمضاف إليها الحمض (صفر٪).



الشكل رقم (٨). سلوك ثابت معدل تغير اللون مع درجات الحرارة، والمحتويات الرطوبية المختلفة، عند إضافة حمض الأسكوربيك (٠,٥٪) وعدم إضافة (صفر٪).

الجدول رقم (٥). قيم ثابت معدل التفاعل لتدهور لون معجون التمر (k_c)، ومعامل الارتباط (R^2) عند الحالات المختلفة من المعاملات.

مستوى إضافة الحمض(٪)	المحتوى الرطوبي (٪)	درجة الحرارة (°م)	ثابت معدل تغير اللون (k_c) ± الانحراف المعياري (يوم$^{-1}$)	R^2 معامل الارتباط
صفر	١٥	٢٥	-٠,٠٠١٦ ± ٠,٠٠٠٢	٠,٦٤
		٣٥	٠,٠٠٠٩ ± ٠,٠٠٠٧	٠,١٨
		٤٥	٠,٠٠١٩ ± ٠,٠٢٠٠	٠,٩٤
	٢٤	٢٥	٠,٠٠١٨ ± ٠,٠١٠٦	٠,٨٦
		٣٥	٠,٠٠١٤ ± ٠,٠٣٠٧	٠,٩٥
		٤٥	٠,٠٠٣٦ ± ٠,٠٨٥٨	٠,٩٩
	٣٣	٢٥	٠,٠٠٠٨ ± ٠,٠٢٦٦	٠,٩١
		٣٥	٠,٠٠٣٤ ± ٠,٠٥٧٠	٠,٩٣
		٤٥	٠,٠١٠٦ ± ٠,١٢٤٤	٠,٩٧
٠,٥	١٥	٢٥	-٠,٠٠٠٨ ± ٠,٠٠٤٤	٠,٩١
		٣٥	-٠,٠٠١٢ ± ٠,٠٠٣٤	٠,٤٤
		٤٥	٠,٠٠٢٨ ± ٠,٠٢٠٨	٠,٨٥
	٢٤	٢٥	٠,٠٠٠٣ ± ٠,٠٠٦٨	٠,٩٤
		٣٥	٠,٠٠٠٨ ± ٠,٠٢١٣	٠,٩٦
		٤٥	٠,٠٠٨٠ ± ٠,٠٩٣٥	٠,٩٨
	٣٣	٢٥	٠,٠٠٠٩ ± ٠,٠١٩٠	٠,٩٨
		٣٥	٠,٠٠٨٤ ± ٠,٠٥٤١	٠,٩٣
		٤٥	٠,٠١٠٨ ± ٠,١٣٢٣	٠,٩٨

الجدول رقم (٦). متوسطات ثابت معدل تغير اللون (k_c) عند الظروف المختلفة، عند مستوى معنوية ٥٪.

العوامل	متوسط قيم ثابت معدل تغير اللون (k_c) (يوم$^{-1}$)
المحتوى الرطوبي (٪)	
١٥	٠,٠٠٥٣ ج
٢٤	٠,٠٤١٤ ب
٣٣	٠,٠٦٨٩ أ
درجات الحرارة (°م)	

تابع الجدول رقم (٦)

العوامل	متوسط قيم ثابت معدل تغير اللون (k_c) (يوم$^{-1}$)
٢٥	٠,٠٠٩٥ ب
٣٥	٠,٠٢٦٧ ب
٤٥	٠,٠٧٩٤ أ
مستوى إضافة الحمض (٪)	
صفر	٠,٠٣٩٣ أ
٠,٥	٠,٠٣٧٧ أ

* الأرقام المرتبطة بحروف غير متشابهة تدل على وجود فروق معنوية.

تأثير درجة الحرارة وحساب طاقة التنشيط

استخدمت علاقة أرهينياس (٧) لمعرفة تأثير درجة الحرارة في القيم المقدرة لثابت معدل تغير اللون للمعاملات المختلفة [١٦].

$$k_c = k_o Exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{.....(٧)}$$

حيث:

k_c: ثابت معدل تغير اللون (يوم$^{-1}$).

k_o : معامل التردد (يوم$^{-1}$).

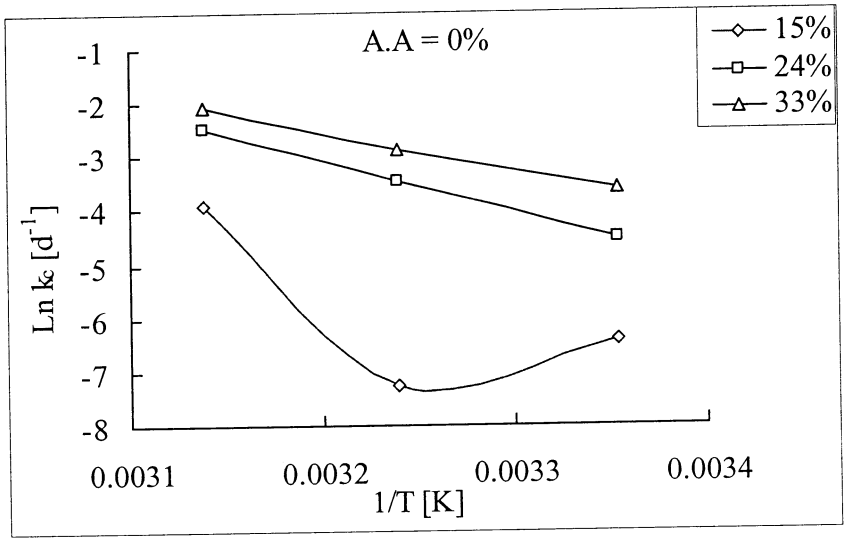
E_a : طاقة التنشيط (جول/ مول).

R : الثابت العام للغاز ٨,٣١٤ (جول/ مول. كلفن).

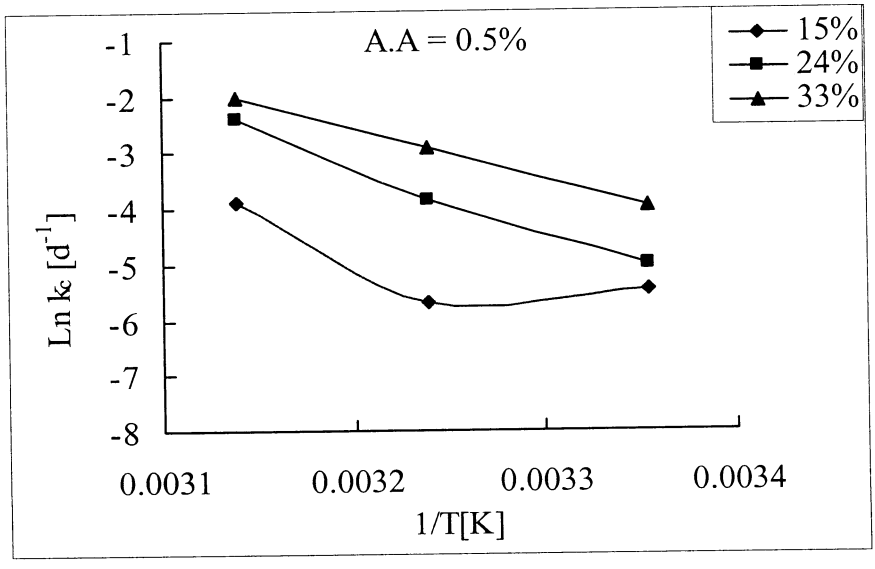
T : درجة الحرارة المطلقة (K= 273+°C).

ويوضح الشكلان رقمي(٩ ، ١٠) علاقة أرهينياس لمعجون التمر عند عدم إضافة، و إضافة حمض الأسكوربيك على الترتيب. ومن الواضح انطباق علاقة أرهينياس في حالة

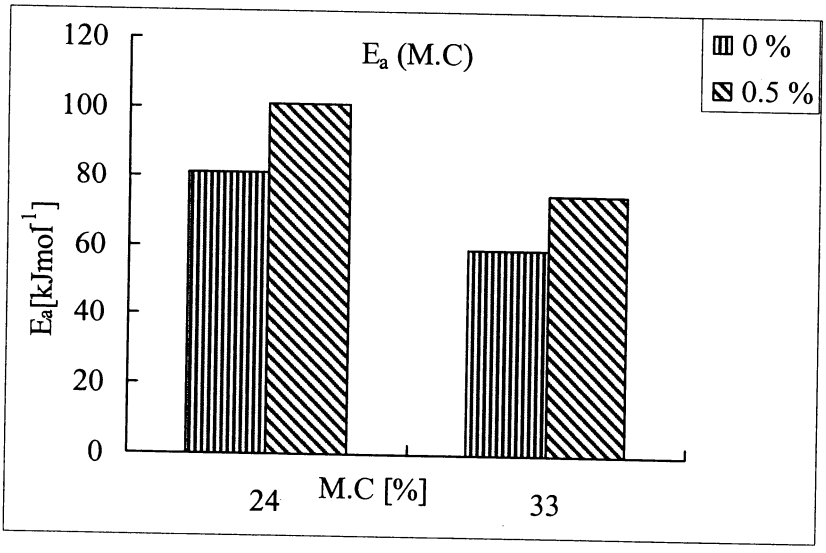
المحتويات الرطوبية (٢٤٪) و (٣٣٪)، بينما لم تنطبق في حالة المحتوى الرطوبي المنخفض (١٥٪) لكلا الحالتين سواء عند إضافة الحمض أو عدم الإضافة. ويوضح الجدول رقم (٧) قيم طاقة التنشيط (E_a) ومعامل التردد (k_o) عند المستويات الرطوبية المختلفة، في حالة إضافة وعدم إضافة حمض الأسكوربيك إلى معجون التمر. كما يوضح أن قيم معامل الارتباط (R^2) كانت عالية في جميع المعاملات ماعدا حالة المحتوى الرطوبي المنخفض (١٥٪)، وقد يعود ذلك إلى أن مركبات اللون الأساسية في هذه الحالة لم تتغير بشكل كبير عند الظروف المختلفة. وقد كانت أعلى طاقة تنشيط للمعاملات التي تنطبق عليها علاقة أرهينياس ١٠١ك. جول /مول وذلك عند المحتوى الرطوبي (٢٤٪) في حالة إضافة حمض الأسكوربيك، أما أقل طاقة تنشيط فقد كانت ٥٩ ك. جول /مول عند المحتوى الرطوبي (٣٣٪) وفي حالة عدم إضافة حمض الأسكوربيك. ويتضح من الشكل رقم (١١) أنه كلما ازداد المحتوى الرطوبي للمعجون انخفضت طاقة التنشيط مما يدل على أن تغير اللون يكون أكثر حساسية لتغير درجة الحرارة عند المحتويات الرطوبية العالية عنه عند المحتويات الرطوبية المنخفضة. كما أن طاقة التنشيط، وكذلك معامل التردد في حالة إضافة الحمض أعلى منها في حالة عدم الإضافة، مما يشير إلى أن العينات المضاف إليها الحمض كانت أكثر حساسية لتغير درجات الحرارة، وربما يرجع ذلك لاحتمال تدهور الحمض بفعل درجات الحرارة العالية.



الشكل رقم (٩). علاقة أرهينياس مع المحتويات الرطوبية لمعجون التمر في حالة عدم إضافة الحمض (صفر٪).



الشكل رقم (١٠). علاقة أرهينياس مع المحتويات الرطوبية لمعجون التمر في حالة إضافة الحمض (٠,٥٪).



الشكل رقم (١١). طاقات التنشيط كدوال في المحتويات الرطوبية المختلفة عند حالتي إضافة حمض الأسكوربيك لمعجون التمر (٠,٥٪)، وعدم إضافتة (صفر٪).

الجدول رقم (٧). قيم طاقة التنشيط، ومعامل التردد، ومعامل الارتباط، لمعجون التمر.

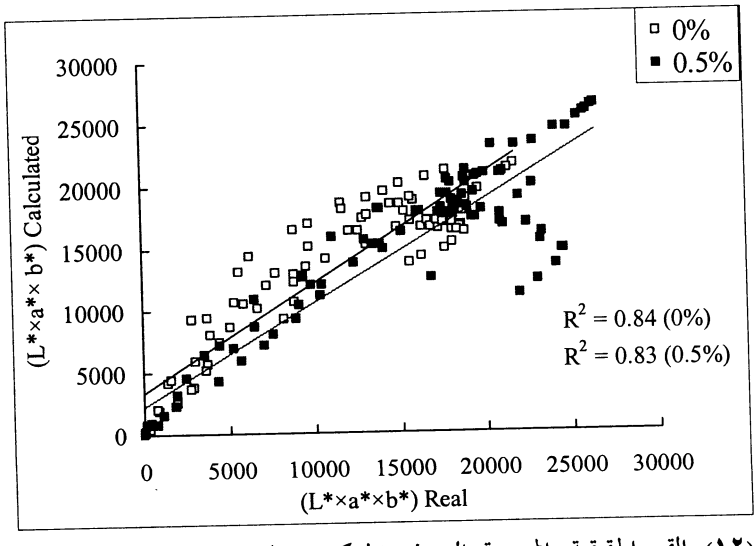
مستوى إضافة حمض الأسكوربيك (٪)	المحتوى الرطوبي M.C (٪)	طاقة التنشيط E_a (kJmol^{-1})	معامل التردد k_o (d^{-1})	معامل الارتباط R^2
صفر	١٥	٩٢,٩٣	$١٠\times١,٦٠^{١٣}$	*٠,٤٨
	٢٤	٨٠,٨٣	$١٠\times١,٥١^{١٢}$	١
	٣٣	٥٩,٤٣	$١٠\times٦,٧٤^{٨}$	١
٠,٥	١٥	٥٨,٦٥	$١٠\times٥,٨٩^{٧}$	*٠,٦٠
	٢٤	١٠١,٠٤	$١٠\times٣,١٤^{١٥}$	٠,٩٩
	٣٣	٧٤,٩١	$١٠\times٢,٥٤^{١١}$	١

* المحتويات الرطوبية التي لم تنطبق عليها علاقة أرهينياس.

استنباط نموذج رياضي يصف حركية لون تغير معجون التمر

تم رسم العلاقة بين القيم الحقيقية لحاصل ضرب المركبات الأساسية للون، والمحسوبة بمعادلة الحركية ذات الرتبة الأولى رقم (٦)، فوجد أن معامل الارتباط للبيانات التي عوملت عيناتها بحمض الأسكوربيك ٠,٨٣ وللعينات التي لم تعامل بالحمض ٠,٨٤ (الشكل رقم ١٢). وقد استخدمت المعادلتين رقم (٦) و(٧) لاستنباط النموذج الرياضي التالي (المعادلة رقم ٨)، وذلك بأن جُعلت صيغة حاصل ضرب المركبات عند أي زمن $(L^*\times a^*\times b^*)_t$ في المعادلة (٦) في طرف، ومن ثم التعويض عن قيمة ثابت معدل تغير اللون (k_c) في هذه المعادلة من المعادلة (٧)؛ والذي يمكن بواسطته التنبؤ بقيمة حاصل ضرب المركبات الأساسية للون عند أي زمن، عند محتوى رطوبي معين، بعد معرفة القيم الابتدائية للمركبات، وذلك في حالتي إضافة، وعدم إضافة حمض الأسكوربيك.

$$(L^*\times a^*\times b^*)_t = \frac{(L^*\times a^*\times b^*)_i}{\mathrm{Exp}\left[k_o \times \mathrm{Exp}\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\times t\right]} \quad \text{.....(٨)}$$



الشكل رقم (١٢). القيم الحقيقية والمحسوبة بالنموذج الحركي معادلة (٢) لحاصل ضرب مركبات اللون عند الظروف المختلفة.

الخلاصة والتوصيات

دلت نتائج هذه الدراسة أن تدهور لون معجون التمر يكون كبيراً خلال اليوم الأول من التخزين، وأن إضافة حمض الأسكوربيك إلى معجون التمر أدت إلى تحسن مركبات اللون عند جميع درجات حرارة التخزين، والمحتويات الرطوبية المختلفة تحت الدراسة. كما أن لون معجون التمر يتدهور بزيادة المحتوى الرطوبي، وارتفاع درجة حرارة التخزين، بالإضاف إلى أن تخزين معجون التمر عند درجة الحرارة ٢٥°م، والمحتوى الرطوبي ١٥٪ على أساس جاف أديا إلى الحصول على نتائج إيجابية من حيث عدم تدهور اللون. وبالرغم من أن المحتوى الرطوبي المنخفض لمعجون التمر يساعد في عدم تدهور اللون، إلا أنه من المتوقع أن تكون صلابة العجين عالية، كما سيأتي في دراسة لاحقة. ويمكن التعبير عن تغير لون معجون التمر باستخدام صيغة حاصل ضرب مركبات اللون الأساسية ($L^* \times a^* \times b^*$)، كما يمكن وصف تغير اللون بنموذج حركي من الرتبة الأولى ($n = 1$). وقد كان تغير اللون بطيئاً في حالة إضافة حمض الأسكوربيك، وتراوحت قيم ثابت معدل تدهور اللون من - ٠,٠٠٣٤ إلى ٠,١٣٢٣ يوم$^{-1}$. وأمكن تطبيق علاقة أرهينياس على المحتويين الرطوبيين ٢٤، ٣٣٪، ولم يمكن تطبيقها على المحتوى الرطوبي المنخفض ١٥٪، سواءً عند إضافة حمض الأسكوربيك أوعدمه. وقد تراوحت قيم طاقة التنشيط من ٥٩ إلى ١٠١ ك. جول مول$^{-1}$، ومعامل التردد من ٦ × ١٠^{7} إلى ٣ × ١٠^{15} يوم$^{-1}$. ويمكن تطبيق النموذج الحركي مع القيم التجريبية للتنبؤ بتغير مركبات اللون عند إضافة الحمض إلى المعجون بمقدار معامل ارتباط ٠,٨٣، و٠,٨٤ في حالة عدم الإضافة. لهذا يقترح إضافة حمض الأسكوربيك لمعجون التمر لتقليل تدهور لونه أثناء التخزين، وخاصة الفترة الأولى، والحفظ عند درجات حرارة منخفضة، مع ملاحظة أنه مع زيادة فترة التخزين قد تصبح إضافة الحمض عديمة الأثر.

المراجـــــــع

[١] Fao Stat Database. Hp // apps. Fao.Org/ Lim 500/ nph- wrap. PL? Production. Primary Domain = U.S, 2002. Com.

[٢] وزارة الزراعة والمياه. "*مؤشرات عن صناعة التمور في المملكة العربية السعودية*": *إدارة الدراسات الاقتصادية والإحصاء. نشرة تعريفية*. العدد السادس. الرياض، ٢٠٠٢م.

[٣] المشهدي، أحمد بن سعود. *تطور إنتاج التمور وتصنيعها في المملكة العربية السعودية خلال العقدين ١٤٠٢ - ١٤٢٢ هـ*. وزارة التعليم العالي. جامعة الملك سعود. الرياض، ٢٠٠٢م، ١١٥ - ١٢١.

[٤] Saenz, C., Sepulveda, Araya, E., and Calvo, C. "Color Changes in Concentrated juice of prickly pear (*Opuntia ficus indica*) during storage at different temperatures". *Lebensmittel- Wissenschaft und- Technologie*, 26, (1993), 417- 421.

[٥] Yousif, A. k; Morton, I. D. and Mustafa, A. I. "Studies on Date Paste - I. Evaluation and Standardization". In: *Proceedings of the Second Symposium on the Date Palm in Saudi Arabia*. King Faisal University, Al- Hassa, Saudi Arabia, (1986_a), 85-91.

[٦] Yousif, A. k; Morton, I. D, and Mustafa, A. I. "Studies on Date Paste - II. Storage Stability". In: *Proceedings of the Second Symposium on the Date Palm in Saudi Arabia*. King Faisal University, Al- Hassa, Saudi Arabia, 1986_b, 93-102.

[٧] هاشم، حنفي وعسكر، أحمد، و نوفل، مصطفى. *أساسيات كيمياء الأغذية*. الدار العربية للنشر والتوزيع. مصر، كتاب مترجم للعربية: تأليف ديمان، ١٩٩٦م،.

[٨] الحمدان، عبد الله بن محمد. "*تقدير إنفاذية الأغشية البلاستيكية لبخار الماء لبعض المنتجات الزراعية*". مجلة جامعة الملك سعود. م١٤العلوم الزراعية (١)، (٢٠٠٢م). ، ، ١٣١ - ١٤٦.

[٩] Ahmed, J. and Shivhare, U. S. "Thermal Kinetics of Color Degradation and Storage Characteristics of Onion Paste". *Lebensm.-Wiss.u. - Technol.*, 34, (2001b), 380- 383.

[١٠] SAS. User's Guide Statistics, SAS Institute, Cary, N. C, U. S. A: SAS Institute, Inc.2001.

[١١] الحاج، أحمد أبا سعيد والزهراني، سعيد محمد. *أساسيات هندسة التفاعلات المحفزة*. الرياض. المملكة العربية السعودية: مطابع الحميضي. ٢٠٠٤م، ١٤.

[١٢] Rao, M. A and Rizvi, S. S. *Engineering Properties of Food*. 2nd ed., New York 10016. Marcel Dekker, Inc: 1995, 511-512.

[١٣] Kwok, K.C.; MacDougall, D.B. and Niranjan, K. "Reaction kinetics of heat-induced color changes in soymilk". *J. of Food Engineering*. 40, (1999), 15- 20.

[١٤] Ahmed, J.; Shivhare, U. S. and Raghavan, G. S. V. "Rheological Characteristics and kinetics of color degradation of green chili puree". *J. of Food Engineering*, 44, (2000), 239-244.

[١٥] Ahmed, J.; Shivhare, U. S. and Singh. P. "Color Kinetics and rheology of Coriander leaf puree and storage characteristics of the paste". *J. of Food Chem.*, 84, (2004), 605- 611.

[١٦] Nisha, P.; Singhal, R. S. and Pandit, A. B. A. "study on the degradation kinetics of visual green color in Spinach (*Spinach oleracea L.*) And the effect of salt therein". *J. of Food Engineering*. 64, (2004), 135- 142.

[١٧] Rhim, J. W.; Nunes, R.V. and Swartzel, K. R. "Kinetics of Color Change of Grape Juice Generated using Linearly Increasing Temperature". *J. of Food Science*, 54, No. 3 (1989), 776 -777.

[١٨] Ahmed, J. and Shivhare, U. S. "Thermal Kinetics of Color Change, Rheology, and Storage Characteristics of Garlic Puree/ Paste". *J. of Food Science*, 66, No. 5 (2001a), 754-757.

Kinetics of Color Change of *Safri* Date Paste during Storage

Mansour Ibrahim and Alhussein Assiry.
Agricultural Engineering Department, College of Food Sciences and Agriculture, King Saud University, Riyadh.

(Received 6/1/1426H ; accepted for publication 18/10/1426H)

Abstract. One of the common problems that the producers of date paste face is the degradation of color. The objective of this research was to study the effect of adding L-Ascorbic Acid to date paste at different levels of moisture content (15, 24, 33% D.B.) and studying the kinetics of color change at storage temperatures (25, 35, 45°C).The results indicated that the tristimulus color values combinations decrease with time at ahigh temperature (45°C), and moisture content (33%).The maximum decreases in the basic color components by the end of storage period (70 days) for all samples – treated or non treated with L-Ascorbic Acid - were 67% for L* (lightness), about 94% for a* (red- green) and 99% for b* (blue- yellow). The results indicated that the tristimulus (L*× a*× b*) adequately described the color change, and followed a first order reaction kinetics (n= 1). The rate constant of color change (k_c) and the activation energy (E_a) were estimated to be in the range of - 0.0034- 0.1323 d^{-1} and 59-101 kJ/mol^{-1} respectively.