



الجمهورية العربية السورية

جامعة البعث

كلية الهندسة الكيميائية والبترونية

قسم الهندسة الغذائية

دراسة تأثير التركيز والحفظ بالتجميد في مواصفات عصير البرتقال البلدي

دراسة أعدت لنيل درجة الماجستير في الهندسة الغذائية

اختصاص حفظ وتخزين الأغذية

المهندسة

رنا يونس حمدان

إجازة في الهندسة الغذائية

الإشراف العلمي

د. أحمد سمور الإبراهيم

أ. د. أنطون يوسف

مشرفاً مشاركاً

مشرفاً علمياً

2019 م - 1441 هـ



## الملخص

### الملخص

تمّ في هذا العمل دراسة العوامل المؤثرة على عملية التركيز بالتجميد لعصير البرتقال البلدي، وذلك باستخدام وحدة تركيز مخبرية صممت وصنعت لهذه الغاية بغرض التركيز بوضعية المعلق. كما تم دراسة التغيرات التي طرأت على العصير المركز المخزن بالتجميد على درجة حرارة ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) لمدة تخزين استمرت خمسة أشهر.

تضم وحدة التركيز المخبرية التي تم تصميمها وتصنيعها قسمين أساسيين: القسم الأول، وهو القسم الخاص بآلة التبريد لتأمين تبريد العصير الى درجات حرارة منخفضة عن طريق التلامس عبر سطح الفصل مع وسيط تبريد ثانوي هو البروبلين غليكول، أما القسم الثاني فهو القسم الخاص بنظام خلط العصير أثناء عملية التركيز ونظام نزع الجليد المتشكل في أسطوانة التركيز ومأخذ للعصير المركز.

تم دراسة تأثير التداخل بين المتغيرات الآتية:

- زمن العملية.
- عدد دورات الخلط بالدقيقة.
- درجة حرارة العصير، حيث تم التخفيض التدريجي لدرجة حرارة العصير ضمن المجال  $(-1^{\circ}\text{C} \div -9^{\circ}\text{C})$ .

وقد تم في كل حالة تحديد التركيز النهائي للعصير ونسبة الإشابة (Concentrate

loss)، حيث تدل قيمة الإشابة على درجة النقاوة التي يتمتع بها الجليد المنزوع من العصير.

## الملخص

تمّ التمكن من الوصول إلى تركيز للعصير حتى حدود 28 % Brix بدون خلط، وإلى حدود 40 % Brix مع تشغيل الخلّاط بعدد دورات 150 r.p.m وإلى 41 % Brix عند 300 r.p.m، إلّا أنّ نسبة الإشابة ارتفعت أيضاً عند هذه الظروف إلى أكثر من 21%. لم تؤدّ إطالة زمن تشغيل الوحدة إلى ازدياد ملحوظ في درجة التركيز. كانت الظروف الأفضل لتشغيل المحطة هي عند سرعة خلّاط 150 r.p.m وزمن تشغيل ساعة واحدة عند كل درجة حرارة مستخدمة، وقد ترافق ارتفاع تركيز العصير مع ازدياد نسبة الأحماض الكلية بالنسبة إلى حمض الستريك وازدياد محتوى فيتامين C، وكذلك مع انخفاض درجة pH العصير المركّز.

أجريت دراسة للتغيرات التي طرأت على خصائص العصير الأساسية - خلال عملية التخزين المجمد التي استمرت لمدة 150 يوماً - حيث درست تغيرات pH، والحموضة المعايرة، اللون وفيتامين C بالإضافة إلى التّغير الذي طرأ على لزوجة العصير وعلى درجة عكارتته، كما تمّت دراسة تغيّر فعالية إنزيم بكتين استيراز PE. أشارت النتائج التي تمّ الحصول عليها إلى عدم وجود تغيّرات مهمّة في قيم pH والحموضة المعايرة واللون وفيتامين C، في حين تناقصت لزوجة العصير وازدادت نفوذيته (انخفضت درجة العكارة) بشكلٍ معنوي كما انخفضت فعالية إنزيم بكتين استيراز مع زيادة مدة التخزين بشكلٍ معنوي أيضاً.

الفهرسة

Indexing



## المحتويات

1	الفهرسة .....
3	المحتويات .....
7	قائمة الجداول .....
11	قائمة الأشكال التوضيحية .....
13	قائمة الصور التوضيحية .....
15	الفصل الأول: المقدمة وأهداف البحث .....
17	1- المقدمة وأهداف البحث .....
18	أهداف الدراسة .....
19	الفصل الثاني: الدراسة المرجعية .....
21	2- الدراسة المرجعية .....
21	1-2- تصنيف الحمضيات .....
21	1-2- البرتقال الحلو .....
22	1-1-2- البرتقال البلدي .....
22	2-2- انتاج ثمار البرتقال في العالم وفي سوريا .....
27	3-2- الوصف المورفولوجي لثمرة البرتقال .....
27	4-2- التركيب الكيميائي والقيمة الغذائية لثمار البرتقال .....
29	5-2- تقنيات تركيز عصائر الفواكه .....
30	1-5-2- التركيز بالتبخير وبالتبخير تحت التفريغ .....
31	2-5-2- التركيز بالتناضح العكسي .....
32	3-5-2- التركيز بالتجميد .....

34	..... طرق التركيز بالتجميد
35	..... التركيز بالتجميد المعلق
38	..... التركيز بالتجميد الطبقي
38	..... التركيز بالتجميد التدريجي
41	..... التركيز بواسطة طبقة الجليد المتساقطة
42	..... التركيز بالتجميد الكتلي
42	..... بعض الدراسات حول تطبيقات التركيز بالتجميد
45	..... العوامل المؤثرة على تقنية التركيز بالتجميد
46	..... المنتجات الثانوية من عملية التركيز بالتجميد
47	..... أهم العوامل المؤثرة على جودة عصير البرتقال المركز
47	..... أنزيم بكتين استيراز
48	..... تخزين عصير البرتقال المركز
49	<b>الفصل الثالث: مواد البحث وطرائقه</b>
51	..... 3- مواد البحث وطرائقه
51	..... 1-3- مكان البحث
51	..... 2-3- المواد المستخدمة
52	..... 3-3- التجهيزات المستخدمة
57	..... 4-3- تحضير عينة العصير
57	..... 5-3- المنتج المدروس خلال التخزين
57	..... 6-3- التعبئة والتخزين
58	..... 7-3- منهجية الدراسة
58	..... 8-3- الاختبارات المطبقة



59	الاختبارات الكيميائية 1-8-3
60	الاختبارات الفيزيائية 2-8-3
61	الدراسة الإحصائية 9-3
63	<b>الفصل الرابع: النتائج</b>
65	4- النتائج
65	1-4-1 نتائج عملية التركيز بالتجميد
65	1-1-4 نتائج دراسة العوامل المؤثرة في عملية تركيز العصير
74	2-4-4 نتائج دراسة التغيرات التي طرأت على الخصائص الكيميائية للعصير أثناء التركيز
77	2-4-2 نتائج عملية التخزين المجمد للعصير المركز
78	1-2-4 نتائج تغير قيمة PH العصير أثناء التخزين المجمد
79	2-2-4 تغير الحموضة المعاييرة لعصير البرتقال المخزن بالتجميد
80	3-2-4 تغير فيتامين C
81	4-2-4 تغير لزوجة العصير
82	5-2-4 تغير درجة عكارة العصير
83	6-2-4 تغير لون العصير
84	7-2-4 تغير فعالية الأنزيم العصير
87	<b>الفصل الخامس: المناقشة</b>
89	5- مناقشة النتائج
93	<b>الفصل السادس: الاستنتاجات والتوصيات</b>
95	الاستنتاجات
96	التوصيات

97.....	الفصل السابع: المراجع
99.....	المراجع العربيّة
100.....	المراجع الإنكليزيّة
107.....	المراجع الروسيّة
1.....	المُلخّص الإنكليزيّ

### قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
25	كمية إنتاج البرتقال في سوريا والعالم	1-2
26	كمية صادرات البرتقال حسب أهم البلدان في الفترة الممتدة بين عامي 2008-2011 م.	2-2
29	التركيب الكيميائي لثمار البرتقال	3-2
51	المواد الكيميائية المستخدمة	1-3
57	مواصفات العصير الطازج	2-3
65	العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بدون خلط خلال زمن تشغيل 30 min	1-4
66	العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بدون خلط خلال زمن تشغيل 60 min	2-4
66	العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بدون خلط خلال زمن تشغيل 90 min	3-4
68	العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد دورات الخلاط 150 r.p.m خلال زمن تشغيل 30 min	4-4

69	العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد دورات الخلاط 150 r.p.m خلال زمن تشغيل 60 min	5-4
69	العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد دورات الخلاط 150 r.p.m خلال زمن تشغيل 90 min	6-4
71	العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد دورات الخلاط 300 r.p.m خلال زمن تشغيل 30 min	7-4
72	العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد دورات الخلاط 300 r.p.m خلال زمن تشغيل 60 min	8-4
72	العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد دورات الخلاط 300 r.p.m خلال زمن تشغيل 90 min	9-4
75	الخصائص الكيميائية للعصير عند عمل الجهاز بدون خلط	10-4
76	الخصائص الكيميائية للعصير عند عمل الجهاز مع الخلط 150 r.p.m	11-4
77	الخصائص الكيميائية للعصير عند عمل الجهاز مع الخلط 300 r.p.m	12-4
78	تغير pH لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد	13-4
79	تغير الحموضة المعاييرة لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد	14-4

80	تغير فيتامين C لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد	15-4
81	تغير اللزوجة لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد	16-4
82	تغير درجة العكارة لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد	17-4
83	تغير اللون لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد.	18-4
84	تغير فعالية الأنزيم لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد.	19-4



### قائمة الأشكال التوضيحية

رقم الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
1-2	مقطع عرضي لفاكهة البرتقال	27
2-2	التركيز بالتناضح العكسي	32
3-2	تقنيات التركيز بالتجميد	34
4-2	التركيز بالتجميد المعلق	36
5-2	نموذج لجهاز التركيز بالتجميد المعلق	37
6-2	نموذج لجهاز التركيز بالتجميد المعلق	38
7-2	التركيز بالتجميد التدريجي	39
8-2	التركيز بالتجميد الأنبوبي	40
9-2	التركيز بالتجميد العمودي	41
1-3	مخطط رمزي لجهاز التركيز بالتجميد المستخدم	53
1-4	العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بدون خلط ولأزمان مختلفة	67
2-4	العلاقة بين التركيز ونسبة الإشابة عند عمل الجهاز بدون خلط ولأزمان مختلفة	67

70	العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد دورات خلط 150 r.p.m ولأزمان مختلفة	3-4
70	العلاقة بين التركيز ونسبة الإشابة عند عمل الجهاز بعدد دورات خلط 150 r.p.m ولأزمان مختلفة	4-4
73	العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد دورات خلط 300 r.p.m ولأزمان مختلفة	5-4
74	العلاقة بين التركيز ونسبة الإشابة عند عمل الجهاز بعدد دورات خلط 300 r.p.m ولأزمان مختلفة	6-4
79	تغير pH عصير البرتقال خلال التخزين المجمد	7-4
80	تغير الحموضة المعيرة لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد	8-4
81	تغير فيتامين C لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد	9-4
82	تغير لزوجة عصير البرتقال خلال التخزين المجمد	10-4
83	تغير درجة العكارة لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد	11-4
84	تغير اللون لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد	12-4
85	تغير فعالية الأنزيم لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد	13-4



قائمة الصور التوضيحية

رقم الصفحة	عنوان الصورة	رقم الصورة
54	جهاز التركيز بالتجميد المعلق	1-3
54	عصارة كهربائية	2-3
55	جهاز البريكس	3-3
55	جهاز اللون	4-3
55	جهاز النفوذية	5-3
56	جهاز اللزوجة	6-3
56	جهاز pH	7-3
58	نموذج العينات المخزنة	8-3



**الفصل الأول: المقدمة وأهداف البحث**  
**Introduction and Objectives of**  
**Research**



## 1- المقدمة وأهداف البحث

### Introduction and Objectives of Research

تعدّ منتجات الفواكه ومنها العصائر ذات أهمية أساسية في تغذية الإنسان، وتشكل ثمار الحمضيات الجزء الرئيس من السوق العالمية لمنتجات الفواكه حوالي 71 مليون طن، حيث يُنتج سنوياً أكثر من 63 مليون طن من البرتقال في العالم وتشكل عصائر الحمضيات حوالي 70% من كامل استهلاك عصائر الفاكهة والخضار في الولايات المتحدة الأمريكية، ويعدّ عصير الحمضيات هو المنتج الرئيس للحمضيات في العالم ويشكل عصير البرتقال أغلب عصائر الحمضيات ويعدّ العصير الأساسي الذي تصنعه مصانع العصائر في العالم [العظم، 2011].

تحتل زراعة الحمضيات في سوريا مركزاً متميزاً مؤثراً في الاقتصاد الوطني وأهم مناطق زراعتها الساحل السوري ولاسيما محافظتي اللاذقية وطرطوس، حيث بلغ إنتاجهما لموسم عام 2004 من الحمضيات 655964 طناً و 177247 طناً على التوالي، وقد تطور إنتاج الحمضيات في سوريا ووصل إلى 1046456 طناً في العام 2008 ومن البرتقال وحده وصل إلى 657698 طناً في العام نفسه [المجموعة الإحصائية السورية الزراعية، 2009].

أدى التوسع الكبير في زراعة الحمضيات في سوريا إلى ازدياد كميات الإنتاج، بحيث فاق كثيراً حاجة السوق المحلية ممّا أوجد مشكلة تسويق الفائض، وعلى الرغم من الكميات المتواضعة المتّجهة نحو الأسواق الخارجية [وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، 2009]. والأمر الآخر الذي زاد المشكلة سوءاً هو عدم إدراج موضوع تخزين ثمار الحمضيات ضمن أولويات الشركات الحكومية أو الخاصة هذا من ناحية، أما من ناحية ثانية فإنّ موضوع إقامة مصانع

حديثاً وكبيرة الاستطاعة لتصنيع عصائر الحمضيّات في سوريا فلا تزال خجولة ويكاد لا يزيد عدد مصانع عصائر الحمضيّات عن مصنعين أحدهما في حمص والآخر في اللاذقية. إلا أن الاستطاعة الإنتاجية لهذين المصنعين مجتمعين صغيرة قياساً بالإنتاج الكبير من البرتقال، وعلى كل حال فإن طريقة التكتيف في هذين المصنعين تعتمد على استخدام الحرارة أي تستخدم طريقة التركيز بالبخار.

لذلك كان لا بدّ من التفكير بطرق حفظ أخرى لهذه المنتجات القيّمة. من أكثر طرق الاستفادة من هذه الثمار وخاصّة لدى الدول ذوات الإنتاج الكبير منها هي الحصول على عصيرها ومن ثمّ حفظه بالطرق المختلفة مثل طرق البسترة والتعليب أو غيرها.

تُدرس وبكثافة في السنوات الأخيرة في كثير من دول العالم طرق حفظ العصير بالتجميد، وطريقة تركيزه بالتجميد ثمّ حفظه مجمّداً، نظراً للإيجابيات الكثيرة التي تتمتع بها طرق المعالجة بالتجميد لهذا العصير الحساس للمعالجات بالحرارة المرتفعة [العظم، 2011].

#### أهداف الدراسة:

- 1- دراسة عمليّة التركيز بالتجميد لعصير البرتقال.
- 2- التغيّرات التي تطرأ على العصير خلال التّركيز.
- 3- التغيّرات التي تطرأ على العصير في أثناء الحفظ المجمد.

## الفصل الثاني: الدراسة المرجعية

## Review of Literature





## 2- الدراسة المرجعية

### Review of Literature

#### 2-1- تصنيف الحمضيات:

هناك ثلاثة تقسيمات لأصناف الحمضيات من حيث التقسيم النباتي هي:

1- للعالم الأمريكي Soingle وهو تقسيم مختصر.

2- للعالم الياباني Tanaka وهو تقسيم موسع جداً.

3- للعالم الأمريكي Hadgson وهو تقسيم متوسط بين الاثنين.

وهذا الأخير أكثرهم قبولاً ويمكن تلخيص هذا التقسيم كالآتي:

1- مجموعة البرتقال: وتنقسم إلى مجموعتين: البرتقال المر والحلو.

2- مجموعة اليوسفي.

3- المجموعة الحامضية.

4- مجموعة الليمون الهندي.

5- وأخيراً مجموعة الهجن وهي ليست مجموعة أساسية، [عبد العزيز، 1989].

#### 2-1- البرتقال الحلو:

يعدّ من أهم أنواع الحمضيات لاستخدام ثماره طازجة وفي العصير، ويُصنف إلى أربع

مجموعات:

1- البرتقال العادي أو الشائع Common Orange: تضم جميع الأصناف التي لا تحوي سرّة أو طبقة حمراء في ثمارها.

2- البرتقال أبو سرّة Navel Orange: تضم جميع الأصناف التي تحوي ثمارها سرّة ( عبارة عن مبيض ثانٍ مختزل ).

3- البرتقال أبو دمّه Blood Orange: تضم جميع الأصناف التي تحوي ثمارها طبقة حمراء.

4- البرتقال السكري Suggar Orange: وهو برتقال عديم الحموضة، من أصنافه: البلدي والتونسي.

#### 2-1-1- البرتقال البلدي:

أشجاره قوية إذا طُعمت على نارنج وأغصانه متهدلة إذا طُعّم على ليمون بلدي حامض، المحصول عموماً غزير، ثماره مستديرة صغيرة إلى متوسطة الحجم والقشرة ناعمة وملصقة اللب (تظهر عليها بقع صفراء عبارة عن ظاهرة مورفولوجية وليست مرضية، عند النضج التام). ثماره غزيرة العصير والطعم مزيج بين الحلاوة والحموضة، بذوره عديدة، متوسط النضج. من أهم ميزاته والتي يجب أن نستفيد منها لاستنباط أصناف جديدة منها وهي أنها أكثر مقاومة للأمراض، [عبد العزيز، 1989].

#### 2-2- إنتاج ثمار البرتقال في العالم وفي سوريا:

يعدّ البرتقال (أو ما يسمى Sweet Orange) من ثمار الحمضيّات Citrus التي تتبع عائلة Rutaceae [Ladaniya, 2007]، عرف البرتقال عند قدماء الصين قبل أن يعرف في

بأقي دول العالم في ذلك الوقت بقرون عديدة، كما قام العالم الصيني Hanyen – chih بتسمية ووصف حوالي 27 صنف من أصناف البرتقال والناونج واليوسفي في كتاب نشره عام 1178 [دواي وفضليه، 2009]، أضر Christopher Columbus عام 1943 بذور البرتقال إلى أمريكا الشمالية. وقد قام Ponce de Leon عام 1513 بزراعة بذور البرتقال في فلوريدا [Snart, 2006]، وقد أسهمت الفتوحات العربية في نشر كثير من النباتات من وإلى المناطق التي كانت خاضعة لنفوذهم [دواي وفضليه، 2009].

تتركز زراعة الحمضيات في سوريا في منطقة الساحل السوري لتوفر الظروف المناسبة لها، حيث أنتجت هذه المنطقة 98% من إجمالي إنتاج الحمضيات في سوريا، وتتركز ثلاثة أرباع المساحة المزروعة بالحمضيات في محافظة اللاذقية التي أنتجت نحو 85% من الحمضيات وتليها محافظة طرطوس حيث تتركز فيها نحو 22% من المساحة المزروعة بالحمضيات [وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، 2009].

وصلت أعداد أشجار الحمضيات في سوريا إلى نحو 12 مليون شجرة عام 2009، منها 11.6 مليون شجرة في محافظتي اللاذقية وطرطوس. وهكذا نجد أن منطقة الساحل السوري هي المنطقة الأكثر أهمية في سوريا بزراعة الحمضيات وإنتاجها وتصنيعها [وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، 2009].

تشكل المساحة الإجمالية للأراضي المزروعة بأشجار الحمضيات نسبة حوالي 32.3% من مساحة الأراضي المستثمرة في الزراعة في اللاذقية [سوادي، 2015].

تطورت المساحة المزروعة بالحمضيات من 31.9 ألف هكتار عام 2005 إلى حوالي 43.7 ألف هكتار في عام 2015، رافق ذلك زيادة عدد أشجار الحمضيات من نحو 11 مليون شجرة إلى حوالي 14 مليون شجرة [سوادي، 2015].

تبلغ نسبة إنتاج الحمضيات من إجمالي المساحة المزروعة بالأشجار المثمرة وحسب الإحصائيات الزراعية لعام 2013 ما يقارب 59%، وأما صادرات الحمضيات فقد ارتفعت من حوالي 53 ألف طن بقيمة وصلت إلى حوالي 480 مليون ليرة في العام 2005 إلى حوالي 131 ألف طن في العام 2012 بقيمة تقارب 3.3 مليارات ليرة تم تصديرها إلى أكثر من 25 دولة حول العالم وغالبيتها من محصول البرتقال الذي شكل أكثر من 60% من كامل صادراتنا من الحمضيات. و بالنسبة لتقديرات الإنتاج الأولية للموسم 2015-2016 تشير التقديرات إلى أنَّ إجمالي الكمية من البرتقال واليوسفي والليمون تبلغ مليون و636 ألف طن ونسبة البرتقال منها 65% والمندرين 18% والليمون 13% والبوملي 4% [سوادي، 2015].

يوضح الجدول (2-1) كمية إنتاج البرتقال في سوريا والعالم بين عامي 2007-2013

حيث احتلت سوريا المركز السابع عشر عالمياً في عام 2013 م.

الجدول (1-2): كمية إنتاج البرتقال في سوريا والعالم بين عامي 2007-2013 م

العام	إنتاج البرتقال في سوريا والعالم / طن						
	البرازيل	الولايات المتحدة الأمريكية	الصين	الهند	المكسيك	مصر	سوريا
2013	17549536	7574094	7469840	6426200	4409968	2886015	792227
2012	18012560	8148343	7258745	4360400	3666790	2786397	542207
2011	19811064	8078480	6867029	4571000	4079678	2577720	733960
2010	18503139	7477924	5803289	5966400	4051631	2401015	668900
2009	17618450	8280780	4864956	5201350	4193481	2372257	689751
2008	18538084	9140790	4191040	4860300	4297238	2138425	657700
2007	18684985	6917286	3689311	4266900	4248715	2054626	602930

[Actualitix, 2016].

تفاوتت نسبة صادرات البرتقال إلى البلدان المجاورة خلال الفترة الممتدة بين عامي

2008-2011 وكان هناك اختلاف بين النسب لكل عام ونلاحظ من الجدول (2-2) أنَّ نسبة

الصادرات إلى العراق زادت من عام 2008 إلى 2011 بنسبة كبيرة حيث بلغت 129321 طن

في عام 2011.

الجدول (2-2): كمية صادرات البرتقال حسب أهم البلدان في الفترة الممتدة بين

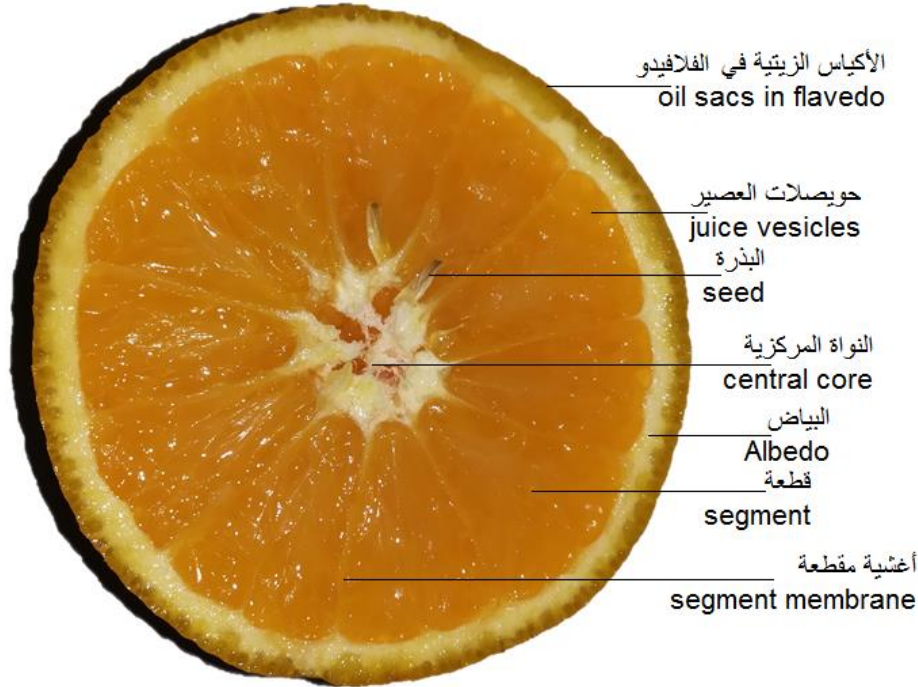
عامي (2008-2011 م)

كمية الصادرات / طن				
2011	2010	2009	2008	العام البلد
12929	42261	26277	21466	الأردن
798	600	231	340	الإمارات
-	-	170	-	الجزائر
1559	1955	1066	449	السعودية
129321	158185	137860	28588	العراق
2276	1391	361	-	الكويت
282	328	68	-	عمان
582	968	106	-	قطر
-	-	-	906	لبنان

[المكتب المركزي للإحصاء، 2008-2011 م].

## 2-3- الوصف المورفولوجي لثمرة البرتقال:

الفلافيديو (Flavedo or Epicarp) هو الجزء الملون من القشرة. يحتوي هذا الجزء على الكاروتينويدات والتي تعطي لون الفاكهة. تحت الفلافيديو يوجد البياض أو الميسوكارب (Albedo or Mesocarp) وهو عبارة عن طبقة سميكة، بيضاء واسفنجية. ويوجد فيها جزء كبير من المادة البكتينية (Pectic Substance). توجد حويصلات العصير في 9 إلى 13 قطعة (Segment) مفصولة بأغشية مقطعة [Ting and Rouseff, 1986]. أثناء عملية العصر يتم تقطيع الفاكهة إلى قسمين ثم تعصر للحصول على مزيج من العصير وعجينة اللب.



الشكل (2-1) مقطع عرضي لفاكهة البرتقال

[Ting and Rouseff, 1986]

## 2-4- التركيب الكيميائي والقيمة الغذائية لثمار البرتقال:

تعد ثمار البرتقال من الثمار الغذائية والدوائية وذلك للأسباب الآتية:

✓ غناها بالفيتامينات وخاصة فيتامين C.

✓ تفيد في حالات الإصابة بالرشح.

✓ تفيد في حالات فقر الدم.

تختلف كمية أو تركيز فيتامين C في ثمار الحمضيات بحسب الصنف حيث تتراوح بين 40-100 mg/100mL من العصير، ويعدّ عصير الحمضيات غني بالأملاح المعدنية الضرورية لبناء الجسم خاصةً أملاح البوتاسيوم والكالسيوم الذي له أهمية في تقوية العظام والأسنان [وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، 2009].

يعدّ البرتقال من المصادر المهمة لفيتامين C وحمض الفوليك. ويوفر أيضاً كميات كبيرة من المواد المضادة للأكسدة مثل بيتا-كاروتين، والفلافونويد [Snart, 2006].

بتحليل 100 g من ثمار البرتقال وجد أنها تحتوي على مجموعة كبيرة من المعادن، الفيتامينات والعناصر الغذائية المهمة لصحة الجسم ويبين الجدول (2-3) هذا التركيب.



الجدول (2-3) التركيب الكيميائي لـ 100 g من ثمار البرتقال

البرتقال	المركبات
70-78 %	ماء
0.7-0.9 g	بروتين
9.1-11.2 g	كربوهيدرات
0.2-0.3 g	دسم
0.6-2.4 g	ألياف
33-43 mg	كالسيوم
12-23 mg	فوسفور
0.09-0.4 mg	حديد
169-170 mg	بوتاسيوم
11µg	فيتامين A
0.08-0.1 mg	فيتامين B1
0.03-0.4 mg	فيتامين B3
17-39 µg	فيتامين B9
45-49 mg	فيتامين C

[وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، 2009].

## 2-5- تقنيات تركيز عصائر الفواكه:

يقصد بتركيز العصائر إزالة جزء من مائها دون إزالة المواد الصلبة الذائبة ومركبات

النكهة قدر الامكان، والهدف من التركيز أمرين أساسيين: الأول تخفيض فعالية الماء وتحسين

الاستقرار ومنع التلف أو الفساد وإطالة مدة الصلاحية، والأمر الثاني تخفيض تكاليف التعبئة والتغليف والمداولة والنقل والتخزين.

يوجد العديد من الطرق لتركيز العصائر وغيرها من المواد الغذائية، أهمها طرق التبخير والتناضح العكسي والتجميد. وبشكل عام تعتمد الطرق المستخدمة على نوع المنتج وطبيعته وحساسية مكوناته للمعالجات المختلفة وعلى الناحية الاقتصادية للعملية

[Hernández, 2010].

## 2-5-1- التركيز بالتبخير وبالتبخير تحت التفريغ:

هي تقنية تقليدية تستخدم في الصناعة لتركيز عصير الفاكهة، تعمل في درجة حرارة عالية من أجل تبخير محتوى الماء من عصير الفاكهة. يتم تنفيذ التركيز الصناعي عادةً لعصير الفاكهة بعمليات التبخير متعددة المراحل من أجل تحقيق محتوى المادة الصلبة المطلوبة وهي Brix (50-65) % [Onsekizoglu *et al.*, 2010]. وتعدّ طريقة التبخير بالتفريغ تقنية محسنة من التبخير الحراري حيث يتم استخدام الفراغ لخفض درجة حرارة التشغيل للعملية عن طريق خفض الضغط داخل المبخّر إلى ما دون ضغط بخار الماء. وهكذا يمكن تبخير الماء في درجة حرارة أقلّ ومع ذلك فإنّ درجة حرارة التشغيل لا تزال مرتفعة بما فيه الكفاية لتدمير المركبات الطيارة لعصير الفاكهة مثل فيتامين C [Chin *et al.*, 2009]، وأيضاً يتم تحليل لون عصائر الفاكهة الطبيعي بسبب التأثير الحراري. على الرغم من عيوب هذه الطريقة إلا أنّ هناك ميزة مهمّة وهي إمكانية إعطاء منتج ذي تركيز أعلى (45-65 %Brix) مقارنة مع تقنيات أخرى [Jiao *et al.*, 2004].

يتم الفصل في هذه العملية على أساس فرق ضغط البخار (مرونة الأبخرة) بين اثنين أو أكثر من المكونات، يُسخن العصير على صواني خاصة ويجب أن تكون درجة الحرارة أقل من درجة غليان العصير (بتخفيض ضغط بخاره) لكي لا يتم تدمير جميع المواد المفيدة، تتشابه الكتلة الناتجة التي يتم الحصول عليها بعد عملية التبخير مع المربي اللزج أو العسل أو الشراب السميك [Elik *et al.*, 2016].

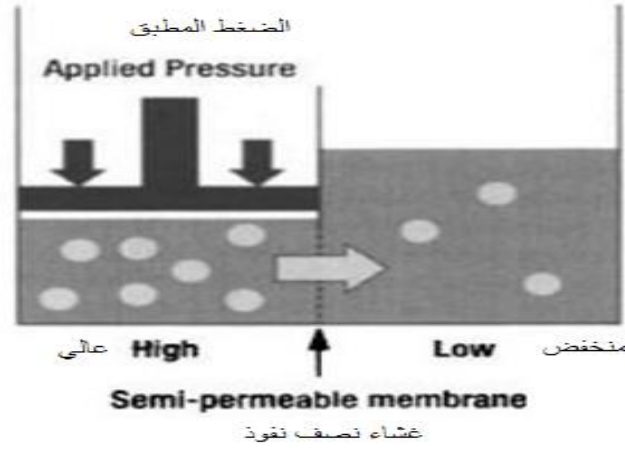
## 2-5-2- التركيز بالتناضح العكسي:

يتم التركيز في هذه الطريقة دون استخدام حرارة، حيث يتم فصل الجسيمات على أساس حجمها الجزيئي وشكلها بواسطة الضغط ومع استخدام أغشية شبه نفوذة ذات تصميم خاص. وقد عرفت هذه العملية على نطاق واسع بأنها واحدة من التقنيات المستخدمة لتركيز عصير الفاكهة [Jiao *et al.*, 2004]، [Hongvaleerat *et al.*, 2008].

يتم تطبيق ضغط أعلى من الضغط الأسموزي على حجرة تحتوي المحلول ذا التركيز العالي وبذلك يُجبر الماء على المرور من خلال الغشاء في الاتجاه المعاكس للتناضح. وبهذه الطريقة يتم مرور الماء عبر الغشاء إلى الحجرة الأخرى وتترك وراءها المادة الصلبة القابلة للذوبان في الحجرة الأولى [Jiao *et al.*, 2004].

المنتجات الغذائية التي تتركز بالتناضح العكسي هي عادةً أكثر مقاومة للحرارة، وهي تشمل عصائر الفاكهة غالية الثمن، منتجات الألبان وبعض المستحضرات الصيدلانية. وتتم معظم عمليات تحلية مياه البحر بهذه الطريقة. ويتم ذلك باستخدام أغشية ذات فتحات مسام كبيرة مثل أغشية Ultrafiltration و Macrofiltration [Hernández, 2010].

يُظهر الشكل (2-2) آلية هذه العملية.



الشكل (2-2) التركيز بالتناضح العكسي

[Jiao *et al.*, 2004]

على الرغم من شيوع استخدام هذه الطريقة إلا أنّ لها العديد من المساوئ والتي تحد من كفاءتها لتركيز عصير الفاكهة، حيث لا يمكن أن يصل التركيز في التناضح العكسي إلى تركيز أعلى من 30-25 %Brix [Jiao *et al.*, 2004]. بالإضافة إلى ضرورة الاستبدال المتكرر للأغشية.

### 2-5-3- التركيز بالتجميد (Freezing Concentration):

تُستخدم تقنية التركيز بالتجميد لإزالة الماء من المحاليل الغذائية عند درجات الحرارة المنخفضة للحفاظ على جودة المنتج وخاصة لجهة المحافظة على محتواه من المركّبات الكيميائية القيّمة. تتم إزالة الماء بتبريد المحلول حتى تتشكّل بلّورات الجليد ومن ثم فصلها، فينتج سائل ذو تركيز أعلى [Sánchez *et al.*, 2009]. تشمل هذه العملية خفض درجة حرارة المنتج إلى ما دون نقطة التجمد بطريقة مسيطر عليها من أجل تجنب الوصول إلى درجة

اليوتكتيك (Eutectic Point) والتي تتصلب عندها جميع مكونات المنتج في وقت واحد. يكون الفصل فائق الصعوبة إذا وصل العصير إلى نقطة اليوتكتيك. الهدف من هذه الطريقة هو نزع الماء (على هيئة جليد) بشكل نقي مع الاحتفاظ بالمواد الصلبة في المنتج، أي في العصير المركز [Sánchez *et al.*, 2010].

تشمل عملية التجميد بلورة الماء الموجود في المحلول. ويعرف التبلور بأنه تشكل جسيمات صلبة ناتجة عن طور متجانس [Chen *et al.*, 1998]. وتشمل هذه العملية ثلاث خطوات. أولاً، يجب أن يخضع المحلول إلى مرحلة فوق الإشباع. ثانياً، نحتاج إلى ظهور النواة أو تشكل أولي لجزيئات ثابتة. في النهاية، تنمو البلورات حتى تصل إلى الحجم النهائي وذلك وفق ظروف حرارية [Sánchez *et al.*, 2009]. تتشكل النويات التي تكون في البداية غير متجانسة على أسطح مختلفة عن البلورة نفسها مثل جدار الوعاء أو الشوائب [Mullin, 2001]. فور تشكل نويات الجليد يتزايد حجمها من خلال عملية البلورة [Aider *et al.*, 2009]، التي تعد ذات أهمية في سلوك تقنية التركيز بالتجميد. إذ يتم تحديد عملية الفصل من خلال مراحل التجميد والذوبان.

ظهرت أول عملية للتركيز بالتجميد عام 1947 في فلوريدا ومن ثم تطورت هذه التقنية بشكل سريع في أمريكا مع التطورات التقنية في التخزين والتغليف والنقل [Jiang, 2009].

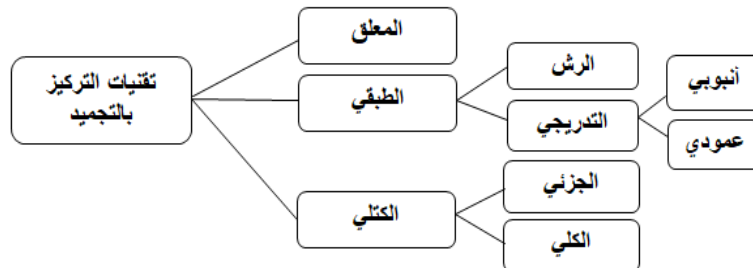
منذ منتصف الثمانينات، أصبحت البرازيل أكبر مصدر في العالم لعصير البرتقال وتعدّ البرازيل وأمريكا من أكثر البلدان المنتجة لعصير البرتقال المركز بالتجميد. وقد بلغ متوسط واردات أمريكا لعصير البرتقال المركز بالتجميد من البرازيل بين عامي 1989-2008 حوالي 72.2% من واردات أمريكا لعصير البرتقال المركز بالتجميد، وتتراوح بين 93.4% في عام

1992 إلى 46.5% في عام 2008. وإلى جانب البرازيل، تعدّ المكسيك وكوستاريكا هي الثانية والثالثة على التوالي من أكثر البلدان المصدرة لعصير البرتقال المركز بالتجميد إلى أمريكا. وبلغت واردات أمريكا من البرازيل والمكسيك وكوستاريكا حوالي 93% بين عامي 1989-2008. في حين انخفضت حصة البرازيل من إجمالي واردات العصير إلى أمريكا من 93% عام 1992 إلى 47% عام 2008 بينما ارتفعت حصة المكسيك وكوستاريكا بشكل كبير خلال الفترة نفسها. وبسبب اتفاقية التجارة الحرة لأمريكا الشماليّة واجهت صادرات المكسيك رسوماً أقل وتخفيضاً على عصير البرتقال بعد عام 1994 [Jiang, 2009].

## 2-5-3-1 طرق التركيز بالتجميد:

تذكر كثير من المراجع أنه وفقاً لطريقة نمو البلورات الثلجيّة، هناك ثلاث تقنيات للتركيز بالتجميد [Aider and de Halleux, 2009]، [Sánchez et al., 2009]، الشكل (2-3).

- التركيز بالتجميد المعلق.
- التركيز بالتجميد الطبقي (تركيز بالتجميد تدريجي أو بالرش).
- التركيز بالتجميد الكتلي (كلي أو جزئي).



الشكل (2-3) تقنيات التركيز بالتجميد

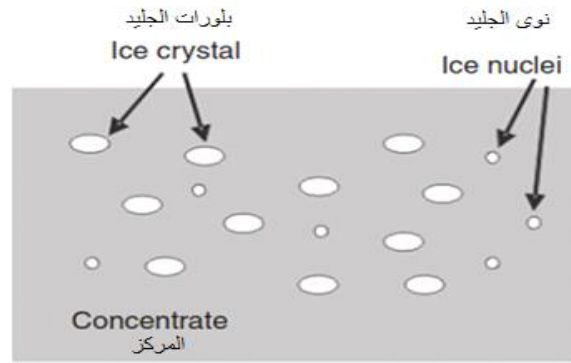
## 2-5-3-1-1- التركيز بالتجميد المعلق (Suspension Freeze Concentration):

في الطريقة التقليدية للتبلور المعلق يتم تشكيل بلورات الجليد المنفردة وتتم زيادة حجمها عبر البلورة. تعدّ عملية الفصل بين بلورات الجليد والمنتج المركز عملية معقدة جداً، Flesland, [1995]، [Chen *et al.*, 1998]، [Miyawaki, 2001]، [Aider and de Halleux, 2009]، لذلك تعدّ هذه الطريقة أكثر كلفة بالمقارنة مع طرق التركيز الأخرى Huige and [Thijssen, 1972]، [Hartel and Espinel, 1993]، [Aider and de Halleux, 2009].

تمت دراسة هذه التقنية لأول مرة من قبل العالمين [Huige and Thijssen 1972]. تمت دراسة إنتاج بلورات الجليد ومن ثم تم تطوير تقنية التركيز بالتجميد وحصل الباحثون على براءة اختراع، واستثمرت هذه الطريقة في الإنتاج الصناعي. وقد وضحت فيما بعد آلية تشكيل النويات بعد جملة من الأبحاث [Shirai *et al.*, 1987]، وطورت تصاميم أعمدة الغسيل والمبادلات الحرارية نوات سكاكين القشط [Habib and Farid, 2006]، [Qin *et al.*, 2008].

يعدّ التركيز بالتجميد المعلق تقنية فعّالة من حيث نقاوة الجليد وزيادة التركيز [Van der Ham *et al.*, 2004]، [Qin *et al.*, 2006]، [Qin *et al.*, 2007]. كما أمكن الوصول باستخدام هذه الطريقة إلى تركيز مستخلص القهوة بنسبة تصل إلى % 32-35 من المواد الصلبة والحصول على مخلفات عالية النقاء مع مواد صلبة بنسبة 0.1% [Van Mil and Bouman, 1990]. مع ذلك، تتطلب هذه التقنية أنظمة معقدة لفصل الجليد والعديد من الأجزاء المتحركة الأمر الذي يؤدي إلى زيادة في التكاليف الأولية والتشغيلية [Miyawaki *et al.*,

[2005]، [Aider and de Halleux, 2009]، [Sánchez *et al.*, 2009]. ركزت التطورات الأخيرة على التقليل من الأجزاء المتحركة واستبدال المبادل الحراري ذي السطح المقشوط وتحسين أعمدة الفصل [Van der Ham *et al.*, 2004]، [Sánchez *et al.*, 2009]، [Petzold and Aguilera, 2013]، يبين الشكل (4-2) رسماً رمزياً لمبدأ التجميد المعلق.



الشكل (4-2) التركيز بالتجميد المعلق.

[Hernández, 2010]، [Jiao *et al.*, 2004]

يتوفر على المستوى الصناعي عدة نماذج للأجهزة التي تعمل وفقاً لهذه الطريقة:

- النموذج الأول:

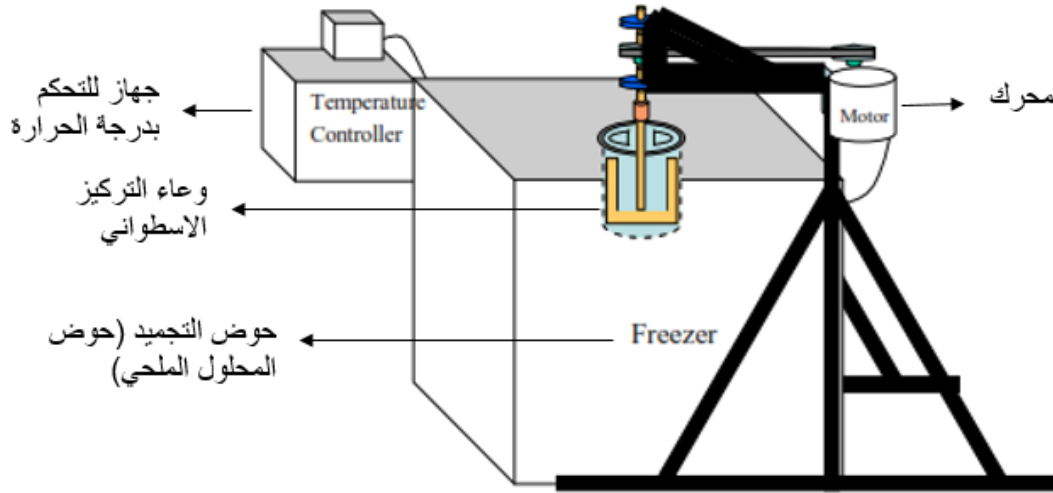
المبلور ويتألف بحسب [Nonthanum and Tansakul, 2008] من: حوض التجميد

وهو على هيئة مكعب أبعاده 48 cm × 48cm × 48 cm ووعاء اسطواني ذي شفرة مكشطة

و محرك 0.5 hp ووحدة تحكم بدرجة الحرارة.



يبقى الوعاء الاسطواني ( قطره 15 cm وطوله 25 cm)، المصنوع من الفولاذ المقاوم للصدأ، في حوض التجميد الحاوي على محلول كلور الصوديوم المبرد عند درجة حرارة ثابتة، وكانت أخفض درجة حرارة لهذا الحمام  $-20^{\circ}\text{C}$  باستخدام 22% من محلول كلوريد الصوديوم كوسيط تبريد، وضعت شفرة المكشطة على عمود متحرك، وتتمّ الإزالة المستمرة للمواد المجمدة من سطح الوعاء أثناء العملية وتوفير التحريض لاتصال البلورات، الشكل (2-5).



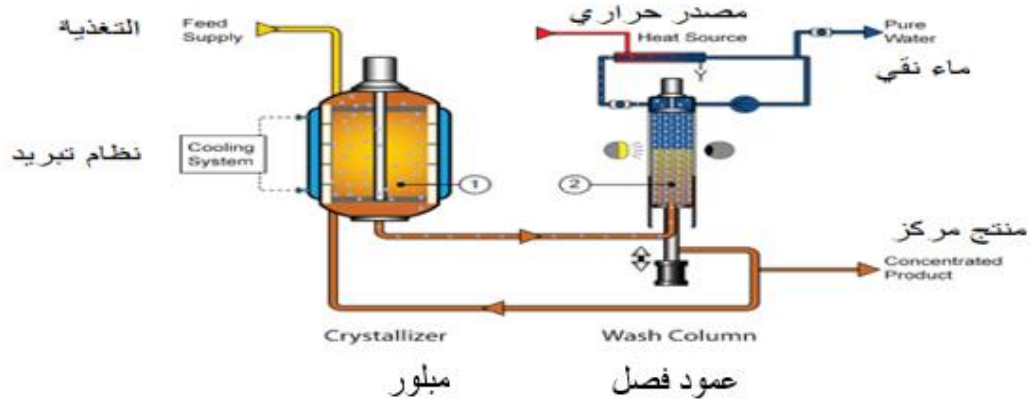
الشكل (2-5) نموذج لجهاز التركيز بالتجميد المعلق

[Nonthanum and Tansakul, 2008]

النموذج الثاني:

توفر تقنية التركيز بالتجميد GEA Messo PT أعلى مستويات الجودة حيث تُزوّد بنسبة عالية من التركيز مقابل تكلفة معقولة، يطبق هذا النظام تجارياً لتركيز عصير البرتقال والعنب والماندرين وعصائر الفاكهة الأخرى مثل عصير الفراولة والليمون والتوت والخوخ والموز وغيرها. وأقصى تركيز يمكن تحقيقه 50 %Brix.

يتكون هذا النظام من مبلور (1) وعمود فصل (2)، يتم في المبلور تشكل مزيج العصير وبلورات الجليد، في حين يتم فصل البلورات في عمود الفصل، الشكل (2-6).



الشكل (2-6) نموذج لجهاز التركيز بالتجميد المعلق

[Thijssen, 1986]

## 2-1-3-5-2- التركيز بالتجميد الطبقي (Film Freeze concentration):

يتم في هذا النظام تشكيل طبقة جليدية واحدة على سطح التبريد. يكون فصل الجليد أسهل من تقنية المعلق لأنّ الطبقة تبقى ملتصقة بالسطح. يتم تنفيذ مراحل نمو الجليد وفصله باستخدام المعدات نفسها. ويحصل انتقال الحرارة عبر طبقة الجليد. تم تطوير خيارين مختلفين لهذه الطريقة: التركيز بالتجميد عبر الرش (طبقة الجليد المتساقطة) والتركيز بالتجميد التدريجي:

## 2-1-2-1-3-5-2- التركيز بالتجميد التدريجي (Progressive Freeze concentration):

لا تزال هذه الطريقة غير مستخدمة على نطاق واسع على الرغم من أنها أقل تكلفة، فهي عملية بلورة الماء، وتشكيل طبقة جليد في المحلول على شكل طبقة جليد على سطح بارد. يتم تشكيل كتلة ثلجية كبيرة وتتم زيادة حجمها على سطح التبريد لتكون عملية الفصل عن السائل

الأم للمركز سهلة نسبياً [Müller and Sekoulov, 1992]، [Flesland, 1995]، [Aider and de Halleux, 2009]، [Sánchez *et al.*, 2010]، الشكل (2-7).



الشكل (2-7) التركيز بالتجميد التدريجي

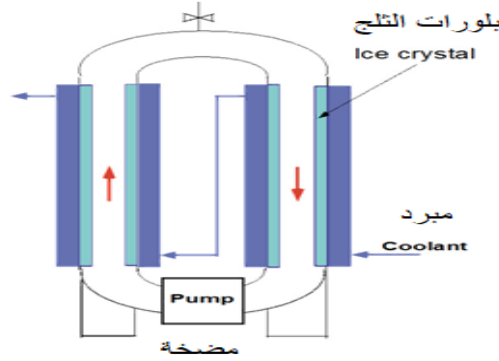
[Müller and Sekoulov, 1992]

يوجد شكلين لهذا النوع من الأجهزة:

الشكل الأول: الأنبوبي (Tubular Progressive Freeze concentration):

تم اقتراح التركيز بالتجميد الأنبوبي من قبل العلماء [Shirai *et al.*, 1998] وتتألف العملية من أنبوبي تركيز متصلين. يندفع كل من المحلول المراد تركيزه والسائل المبرد عبر الأنبوب الداخلي والخارجي على التوالي. يتم تشكيل الجليد على الجدار الداخلي للأنبوب الداخلي. تقلل سرعة السائل من تراكم المادة المنحلة على الطبقة الجليدية. تشمل المتغيرات التشغيلية التركيز الأولي ونوع المحلول، درجة حرارة التبريد ومعدل تدفق المحلول [Shirai *et al.*, 1998]، [Wakisaka *et al.*, 2001]، [Miyawaki *et al.*, 2005].

يوضح الشكل (8-2) نموذجاً لهذا النظام وهو طريقة فعّالة لتركيز عصير الطماطم ومحاليل السكر بالتجميد ويتألف من أنبوبين متصلين، حيث ينتقل المحلول داخل الأنبوب بينما يدور سائل التبريد حول الأنبوب [Miyawaki *et al.*, 2005].



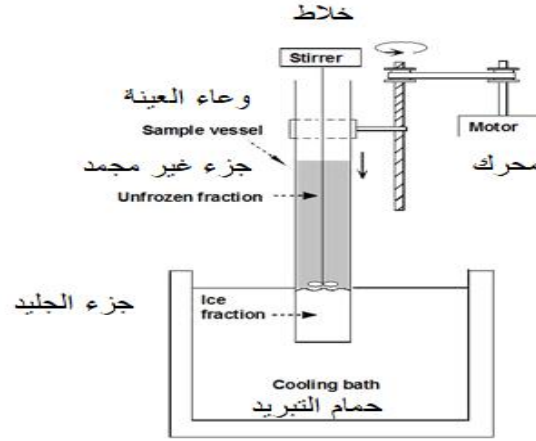
الشكل (8-2) التركيز بالتجميد الأنبوبي

[Miyawaki *et al.*, 2005]

الشكل الثاني: العمودي (Vertical Progressive Freeze concentration):

يتكون النظام العمودي من حوض متحرك اسطواني الشكل مزود بغلاف تبريد. ينمو الجليد على جدار التبريد. تتم عملية التجميد عن طريق تحريك الحوض الاسطواني عن طريق خلاط وغمره في حوض المحلول الملحي بحيث يتشكل الجليد في أسفل الوعاء بينما نحصل على السائل المركز في الجزء العلوي. المتغيرات التشغيلية في هذه التقنية هي معدل التبريد، معدل التحريك بالإضافة الى نوع والتركيز الأولي للمحلول

[Liu *et al.*, 1998], [Miyawaki *et al.*, 1998]، الشكل (9-2).



الشكل (2-9) التركيز بالتجميد العمودي

[Miyawaki *et al.*, 1998]

على الرغم من أن معظم النظم الحالية للتركيز بالتجميد تعمل على البلورة بالتعليق، إلا أن الدراسات الحديثة [Sánchez *et al.*, 2009] تقترح أن مستقبل تطبيقات التركيز بالتجميد يرتبط بالتطورات التي تحدث في بنية نظام التركيز بالتجميد التدريجي أكثر من ارتباطه بالتقدم الحاصل في البلورة بالتعليق ويعزى ذلك إلى بساطة خطوات الفصل.

## 2-2-1-3-5-2- التركيز بواسطة طبقة الجليد المتساقطة ( Falling Film Freeze ) : (Concentration)

يتم تنفيذ هذه الطريقة في معدات لوحية حيث يتم تدوير السائل المراد تركيزه على صفائح عمودية مبردة فعندما يهبط السائل على اللوحة يتم تشكيل طبقة جليدية بواسطة التجميد، ويشكل الجليد طبقة واحدة على السطح البارد. ثم يتم جمع المحلول وإعادة تدويره باستمرار [Sánchez *et al.*, 2011]. يتم تنفيذ هذه العملية على دفعات، وتتميز هذه التقنية بسهولة

فصل الجليد. تركز الدراسات الحالية لهذه التقنية على كيفية زيادة معدل تركيز المحلول وعلى نقاوة الجليد.

### 2-5-3-1-3- التركيز بالتجميد الكتلي (Block Freeze concentration):

يتم تنفيذ هذه الطريقة والمعروفة باسم تركيز ذوبان الجليد Freeze – Thaw Concentration، من خلال التجميد الجزئي (Partial Freezing) أو الكلي (Total Freezing). يتم في تقنية التركيز بالتجميد الكتلي تجميد المحلول المراد تركيزه كلياً ومن ثم إذابته جزئياً من أجل استرداد جزء من السائل بتركيز أعلى [Aider and de Halleux, 2009]، [Nakagawa *et al.*, 2010]. في التقنية الجزئية، ينمو الجليد جزئياً من ثم يتم فصله عن السائل المتبقي. تتألف عملية التركيز بالتجميد الكتلي من ثلاث مراحل: التجميد، الإذابة وفصل السائل المركز. تحدد هذه المراحل كفاءة الفصل [Nakagawa *et al.*, 2009]. علاوةً على ذلك، يمكن تكرار العملية في دورات متتالية لزيادة مؤشر التركيز [Aider and Ounis, 2012].

من ميزات هذه التقنية أنّ السائل يبقى ثابتاً، وبالتالي لا توجد حاجة إلى معدّات معقدة. إضافة إلى إمكانية تنفيذ المراحل الثلاث في الوحدة نفسها. إلا أنّ هذه التقنيات تفرض تحديات بحثية تتعلق بالقدرة على تقليل تكتل السائل المذاب وإمكانية الحصول على عملية صناعية قابلة للتطبيق. ازدادت في السنوات الأخيرة وتيرة الأبحاث المتعلقة بهذه التقنية.

### 2-5-3-2- بعض الدراسات حول تطبيقات التركيز بالتجميد:

أجريت العديد من الدراسات المتعلقة بتطبيق هذه التقنية لتركيز عصير التوت [Ghizzoni *et al.*, 1995]، [Di Cesare *et al.*, 2000]، عصائر التفاح والإجاص

[Nazir and Farid, 2008]، [Hernández *et al.*, 2009]، وطبقت بشكل أساسي على عصير الحمضيات [Braddock and Marcy, 1987]. كما تم تطبيق تقنية التركيز هذه على الصناعات الغذائية الأخرى مثل منتجات الألبان [Hartel and Espinel, 1993]، البيرة والنبيذ [Di Cesare *et al.*, 1993]، ومن أجل تركيز المحاليل المخففة للشاي والقهوة، والمستحضرات الطبية ومعالجة مياه الصرف الصحي [Aider and De Halleux, 2009]، [Sánchez *et al.*, 2009].

تستخدم تقنية التركيز بالتجميد في كثير من بلدان العالم. ففي هولندا تستخدم لتركيز عصير الفريز [الكروان ويوسف، 1999]، [Чумаков, 1992] وفي الولايات المتحدة لتركيز الخل والبيرة [Чумаков, 1992].

تم - في أوكرانيا - تصميم جهاز لتركيز عصير الحمضيات بطريقة التجميد باستخدام الآزوت السائل [Чумаков, 1990]، كما وجدت عدة شركات على مستوى العالم لإنتاج تجهيزات التركيز بالتجميد مثل شركة غرينكو، وشركة يونيو - كاربيد وغيرها [Пап, 1992].

لا تستخدم طريقة التركيز بالتجميد في سوريا، وطريقة تركيز عصائر الفواكه بالتبخير هي السائدة، إضافة إلى ذلك لازالت سوريا تستورد مركّزات عصائر الفواكه على الرغم من الكم الهائل من الحمضيات المنتجة محلياً والتي يصعب في كثير من الأعوام تسويق هذا الإنتاج.

تعدّ معدّات التركيز بالتجميد المصمّمة في المحطّة المخبريّة للصناعات الغذائيّة في الجامعة التقنيّة في اسبانيا أحد أنواع التركيز بالتجميد التدريجي الذي يعتمد على تجميد محتوى الماء في السوائل ذات الاتصال المباشر مع سطح بارد. يتم تشكيل طبقة الجليد على سطح

المبادل، المكوّن من لوحات الستانلس ستيل التي يتدفق من خلالها السائل المبرد. يتم تدوير السائل المراد تركيزه ضمن النظام باستخدام مضخة. وقد نجح هذا النظام في تركيز محاليل السكر [Raventós *et al.*, 2007]، و عصائر التفاح والإجاص [Hernández *et al.*, 2009] و عصير العنب [Hernández *et al.*, 2010] وذلك بالحصول على تركيزات أعلى من 30 %Brix. وقد تبين أنّ هذا النوع من معدّات التركيز بالتجميد التدريجي يمكن أن تكون ذات أهميّة كنظام ما قبل التركيز في صناعة الأغذية.

درس [Yahya *et al.*, 2017] عمليّة التركيز بالتجميد لعصير قصب السكر في محطة تركيز بالتجميد تعمل بنظام التركيز المعلّق، حيث استخدم المجال الحراريّ من  $-1^{\circ}\text{C}$  حتى  $-13^{\circ}\text{C}$  وسرعة دوران للخلاط 150 r.p.m و 350 r.p.m ووجد أنّ أفضل النتائج كانت عند درجة الحرارة  $-8^{\circ}\text{C}$  وسرعة الخلاط 150 r.p.m بزمان كامل للعملية مقداره 180 min، حيث توصّل إلى تركيز 51%Brix مع نسبة إشابة مقدارها 30%.

استخدم [Zhang *et al.*, 2016] طريقة المعلّق لتركيز عصير العنب بالتجميد، وذلك كعملية ابتدائية في صناعة النبيذ، حيث توصّل إلى تركيز 23% Brix، عندما كانت درجة حرارة وسيط التبريد الثانوي  $-18^{\circ}\text{C}$  وذلك باستخدام خلاط سرعته 75 r.p.m، وبحيث كانت تزال كميّة الجليد المتشكّل مرّة كل نصف ساعة.

باستخدام طريقة التركيز بالتجميد المتدرّج لعصير البرتقال، توصّل [Sánchez *et al.*, 2010] إلى درجة تركيز 29 %Brix وتراوحت نسبة الإشابة بين 22% وحتى 50% بحسب درجة تركيز العصير.



يمكن أن تعطي عملية التبخير منتجاً مركزاً أعلى مقارنة مع التركيز بالتجميد [Onsekizoglu *et al.*, 2010]. ومن ناحية أخرى يمكن لتقنية التركيز بالتجميد أن تنتج المزيد من المنتجات ذات الجودة العالية استناداً إلى طريقتها مقارنة بتقنية التركيز بالتبخير. وبالتالي فإنّ التركيز بالتجميد هو النظام الأقرب إلى الهدف المثالي لفصل الماء عن المنتج الغذائي دون التأثير على المكونات الأخرى. وأكبر المزايا التي يتيحها استخدام التركيز بالتجميد عوضاً عن التقنيات الأخرى تتمثل في درجات الحرارة المنخفضة التي تمّ التوصل إليها في العملية وعدم وجود سطح بيني بين السائل والبخار. كما لا يوجد فقدان في المواد الطيارة مما يجعل هذه التقنية مناسبة جداً لتركيز المواد الحساسة للحرارة.

أهمّ مميزات عملية التركيز بالتجميد لعصير الحمضيات، المحافظة على الطعم وعلى النكهة، وكنتيجه للتركيز يرتفع محتواه من الأحماض العضوية وفيتامين C. وجد Braddock [and Marcy, 1987] أنّ تركيز عصير البرتقال فالنسيا إلى 45.6 %Brix أدى إلى ارتفاع محتواه من الأحماض العضوية إلى حدود 3.8%.

## 2-3-3-5- العوامل المؤثرة على تقنية التركيز بالتجميد:

هناك عوامل كثيرة تؤثر على هذه التقنية، مثل: درجة الحرارة، ومعدل التحريك، وطبيعة المادة المُذابة، واللزوجة وغيرها.

فيما يلي نوضح أهم هذه العوامل:

✓ درجة الحرارة:

وهي العامل الأساسي الذي يؤثر على تقنية التركيز بالتجميد وذلك لأن درجة حرارة سائل التبريد تسيطر على معدل نمو بلورات الجليد وكلما ارتفع معدل نمو البلورات كان المنتج أكثر تركيزاً. وفقاً لدراسة قام بها [Sánchez *et al.*, 2010] يتم زيادة معدل نمو البلورة الجليدية عندما تكون درجة الحرارة أكثر انخفاضاً وهكذا فهذا يعني أن انخفاض درجة حرارة التبريد المتوسطة سوف يجعل المنتج أكثر تركيزاً.

✓ معدل التحريك:

وهو عامل آخر يؤثر على تقنية التركيز بالتجميد. " تمّ تقليل الوقت اللازم لتشكيل للنوى عن طريق التحريك الموجي Wave Stiring، لكن زاد مع التحريك الدوار Rotary Stiring [Yaoi *et al.*, 2004]. وبعبارة أخرى يتم تحفيز النوى عن طريق التحريك الموجي وهذا يشير إلى أن نمو البلورة الجليدية يعتمد بشدة على طريقة التحريك المستخدمة وتدفق المحلول. لذلك فمن الضروري جداً القيام بهذه العملية في ظروف التحريك الأمثل لإنتاج منتج مركز عالي الجودة.

## 2-5-3-4- المنتجات الثانوية من عملية التركيز بالتجميد:

ينتج العديد من المنتجات الثانوية عن عملية التركيز بالتجميد مثل: عجينة اللب أو عصير اللب المجفف (عصير ثانوي) و D-Limonen.

يمكن أن تستخدم هذه المنتجات الثانوية كعلف للحيوانات، زيت أساسي وأيضاً يمكن أن تدخل في الوقود الحيوي.

سجل [Destefano, 1994] اختراعه كطريقة لاستعادة الماء من الفاكهة. وبواسطة الطريقة الحاصلة على براءة اختراع، يتم استخراج عصير الفاكهة ثم يتركز المنتج لإزالة الماء على شكل بخار، ويمكن استخدام تقنيات تركيز مثل التركيز بالتجميد.

## 2-6- أهم العوامل المؤثرة على جودة عصير البرتقال المركز:

تدل كثير من الدراسات [Bokhari *et al.*, 1995] أن أهم معايير الجودة لعصير البرتقال المركز بالتجميد هي: الطعم، درجة العكارة، اللون ودرجة حرارة التخزين وتركيب عبوة التخزين، تزيد العبوات الزجاجية من مدة صلاحية المنتج بالمقارنة مع أنواع أخرى من عبوات التعبئة مثل البلاستيك والبولي إيثيلين فإذا كانت مختومة بشكل صحيح لا يمكن أن يمر الأكسجين خلال الزجاج ولا تمتص رائحة من قبل عبوات التعبئة.

جودة العصير الطبيعي المحفوظ بالتجميد بدون معالجة حرارية تكون أقرب لعصير

البرتقال الطازج [Merin and Shomer, 1984].

## 2-6-1- أنزيم بكتين استيراز (Pectinesterase):

يتمتع عصير البرتقال بميزة مهمة للغاية وهي العكارة ولكن أثناء التخزين يحدث تفكك لجزء من روابط استر الميثيل (في البكتين)، بسبب وجود أنزيم PE ويتشكل حمض البكتيك الذي يتفاعل مع شوارد الكالسيوم الموجودة في العصير وتنتج مادة راسبة (بكتات الكالسيوم غير قابلة للذوبان)، التي تسبب تجلتن العصير المركز وبالتالي زعزعة استقرار العصير (انخفاض العكارة)، لذلك يمكن استخدام أثناء التجميد والتخزين المجمد عند درجات حرارة منخفضة المعالجة الحرارية لتثبيط أنزيم PE في عصير البرتقال [Marshall *et al.*, 1985].

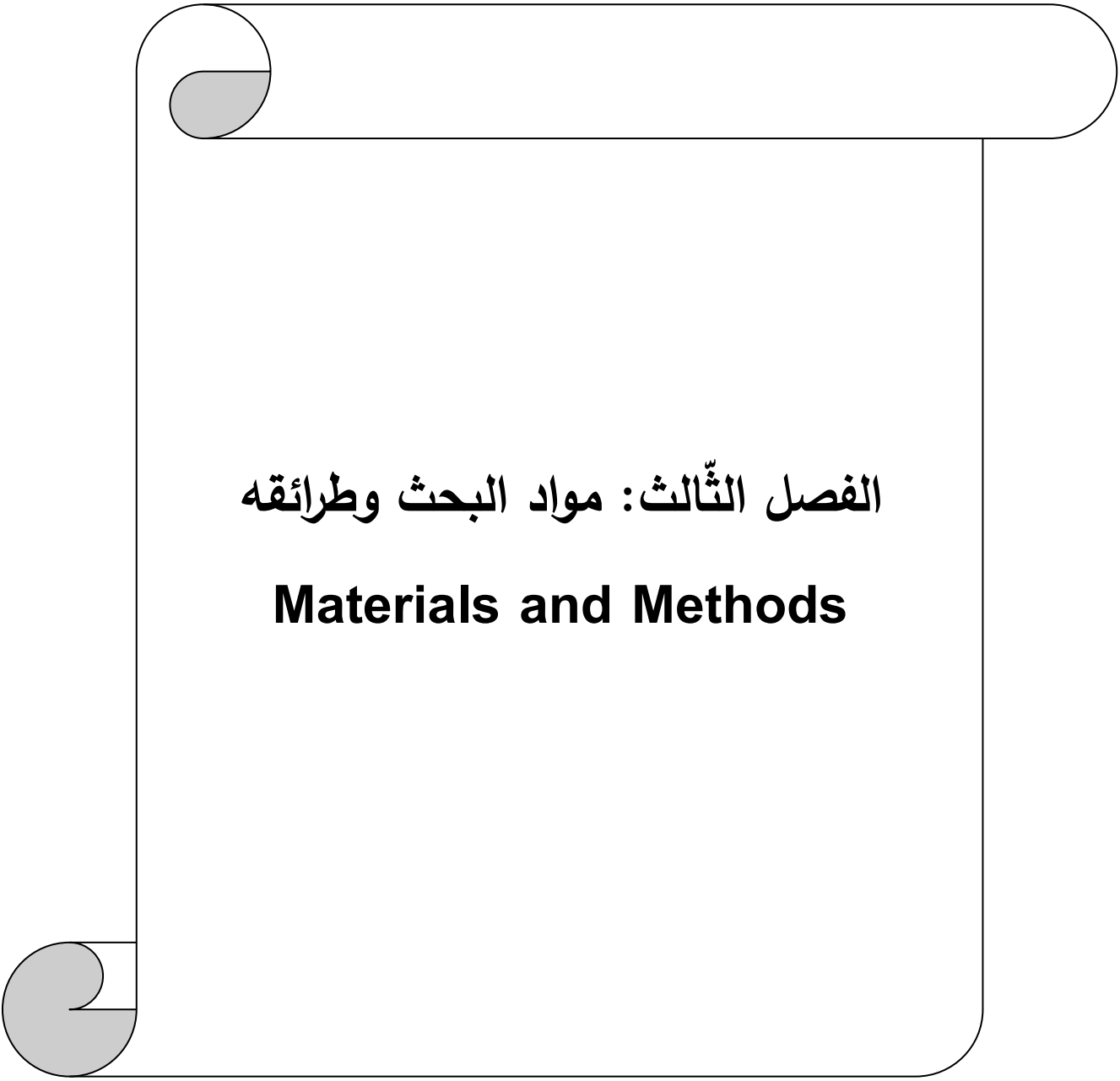
## 2-7- تخزين عصير البرتقال المركز:

وجد [Kefford *et al.*, 1959]، [Kanner *et al.*, 1982] نقصان خفيف في حمض الأسكوربيك عند تخزين عصير البرتقال بدرجة حرارة  $18^{\circ}\text{C}$  - في حين لاحظ [Bokhari *et al.*, 1995] تغيير طفيف في فيتامين C والحموضة للعينات المخزنة على الدرجة  $15^{\circ}\text{C}$  -.

لم يلاحظ [Marcy *et al.*, 1984] تغييرات في لون عصير البرتقال المركز المخزن على الدرجة  $12^{\circ}\text{C}$  - وذلك لمدة عام، في حين تم العثور على تغييرات طفيفة في العينات المخزنة على درجات حرارة  $(4, -1.1, -6.6)^{\circ}\text{C}$ .

وفقاً لدراسة أجرتها [Lagacé, 1998] عند تخزين عصير البرتقال المركز بدرجة حرارة  $18^{\circ}\text{C}$  - ولمدة 8 أشهر تبين مايلي:

- تغييرات بسيطة في لون عصير البرتقال.
- لم يلاحظ تغيير في النكهة.
- زيادة نفاذية العصير بنسبة 10% وبالتالي انخفاض في قيمة العكارة.
- من خلال ما سبق يمكن استنتاج أهمية طريقة التركيز بالتجميد لعصائر الفواكه وخاصة لعصير البرتقال. كما يمكن استنتاج أنه لا توجد دراسات محلية حول استخدام هذه الطريقة في التركيز والتخزين المجمد لعصير البرتقال وهو ما قمنا به في هذا العمل.

A decorative scroll frame with a light gray background and a black border. The frame has rounded corners and a small gray scroll-like element at the top left and bottom left.

## الفصل الثالث: مواد البحث وطرائقه

## Materials and Methods



### 3- مواد البحث وطرائقه

## Materials and Methods

### 3-1- مكان البحث:

أُجري هذا البحث في مخابر كليّة الهندسة الكيميائيّة والبتروليّة في جامعة البعث، وقد استخدمت المواد والطرائق الآتية لإنجازه.

### 3-2- المواد المستخدمة:

3-2-1- المنتج المدروس: تمّ إحضار البرتقال من الأسواق المحلية (حمص) صنف بلدي خلال شهر آذار (2018 م).

### 3-2-2- المواد الكيميائيّة: جدول (3-1).

الجدول (3-1): المواد الكيميائيّة المستخدمة

المادة	الاسم الأجنبي	الصيغة العامة	الشركة المُصنعة
ماءات الصوديوم	Sodium Hydroxide	NaOH	CHEMIE-LOBA, India
كاشف فينول فتالين	Phenolphthalein	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	CHEMIE-LOBA, India
2,6-ثنائي كلورفينول اندوفينول (تلمانس)	2,6-dichlorophenol indophenol	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	Millipore Sigma, USA
حمض ميتافوسفوريك	Metaphosphoric acid	HPO <sub>3</sub>	CHEMIE-LOBA, India
حمض الخل الثلجي	Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	CHEMIE-LOBA, India

### 3-3- التجهيزات المستخدمة:

#### 1- وحدة التركيز المستخدمة:

تمّ تصنيع جهاز تركيز بالتجميد - من أجل اختبار عملية التركيز بالتجميد لعصير البرتقال - محلياً مشابهاً من حيث مبدأ العمل لأجهزة التركيز بالتجميد المستخدمة عالمياً لمثل هذه الدراسات [Miyawaki *et al.*, 1998]، [Miyawaki *et al.*, 2005].

يتكوّن الجهاز الذي تمّ تصنيعه، الشكل (1-3)، والصورة (1-3)، من آلة تبريد تتألف من ضاغط تبريد مالميزي الصنع استطاعة  $\frac{1}{2}$  حصان، يستخدم وسيط تبريد R134a، ومكثف هوائي مناسب لاستطاعة الضاغط.

مبخرة آلة التبريد هي عبارة عن ماسورة نحاسية قطرها  $\frac{3}{8}$  inch وطولها 10 m. ثمّ لفّها بشكل حلزوني وثُبتت على السطح الخارجي للوعاء الأسطوانيّ حيث يتمّ وضع وسيط التبريد الثانويّ، حيث استخدم من أجل ذلك مزيج بروبلين غليكول مع الماء بتركيز 30 %. تمّ أيضاً عزل الوعاء الأسطوانيّ بمادة عازلة حيث استخدم الصوف الزجاجيّ بثخانة 5 cm وغُلق من الخارج بطبقة من الصفيح (صاج البرادات).

وحدة التركيز بالتجميد المستخدمة هي عبارة عن أسطوانة من الكروم الغذائية ثُبتت في الوعاء الأسطوانيّ السابق ذكره في مركز الوسط. تم مراعاة وجود مأخذ للعصير المركّز مع صمّام إغلاق في أسفل هذه الأسطوانة.

قطر أسطوانة وحدة التركيز بالتجميد 10 cm وإرتفاعها 30 cm وثخانة جدارها 3 mm، وهي مصنوعة بالكامل من مادة الكروم 304.



يتمّ نزع الجليد المتشكّل في المعلق (مزيج العصير مع قطع الجليد التي تشكّلت فيه) باستخدام مكبس يتحرك باتجاه الأعلى أو الأسفل عن طريق لولب تحريك بشكل يدويّ، ويتمّ ذلك بعد رفع الخلّاط من وحدة التركيز بعد انقضاء المدة المحدّدة، حيث يرفع الخلّاط ويتمّ إنزال المكبس في وحدة التركيز، وقد اعتمد هذا التصميم من أجل تقليل عدد الأجزاء المتحرّكة وتخفيض نفقات التنفيذ، مع العلم أنّ المكبس صُنِعَ هو الآخر من الكروم الغذائيّ 304.





الصورة (1-3) جهاز التركيز بالتجميد المعلق

2- عصارة كهربائية، الصورة (2-3).



الصورة (2-3) عصارة كهربائية

3- جهاز البريكس، الصورة (3-3).



الصورة (3-3) جهاز البريكس

4- جهاز اللون Spectrocolorimeter، الصورة (4-3).



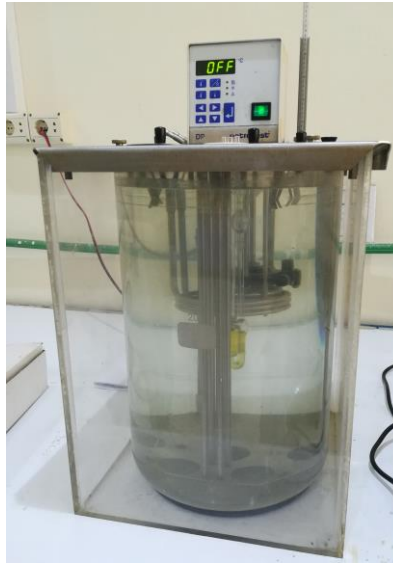
الصورة (4-3) جهاز اللون

5- جهاز النفاذية Spectrophotometer، الصورة (5-3).



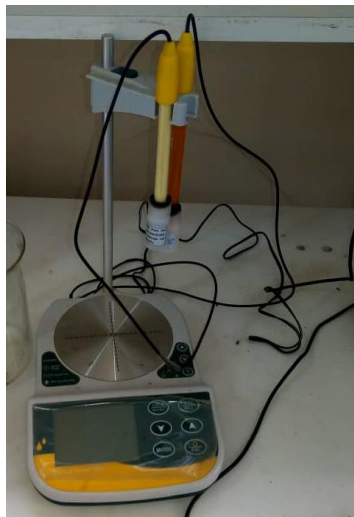
الصورة (5-3) جهاز النفاذية

6- جهاز اللزوجة Viscosimeter، الصورة (3-6).



الصورة (3-6) جهاز اللزوجة

7- جهاز pH، الصورة (3-7).



الصورة (3-7) جهاز pH

### 3-4- تحضير عينة العصير:

تم الحصول على العصير الخاضع للدراسة من ثمار البرتقال البلدي (العصيري) المتوفر في الأسواق المحلية. بعد الحصول على العصير باستخدام عصارة كهربائية منزلية ثم تصفية العصير باستخدام قماش قطني معقم ثم عبأ في عبوات بلاستيكية (حيث كان عدد العبوات يكفي للاختبارات التي ستجرى كل شهر بمعدل عبوة واحدة) ووضعت العينات في مجمدة على درجة حرارة 0°C حتى بداية الاختبارات. ومواصفات العصير الطازج موضحة في الجدول (2-3).

الجدول (2-3) مواصفات العصير الطازج

المؤشرات	pH	الحموضة المعاييرة %	فيتامين C Mg/100mL	اللزوجة cS.t	النفوذية %	رقم الـ Chroma	فعالية الأنزيم PEU
الكمية	3.70	0.65	42	1.21	5.10	45.51	26

### 3-5- المنتج المدروس خلال التخزين:

عصير برتقال بلدي تم تركيزه بالتجميد باستخدام جهاز تركيز مخبري للعصير المركز المواصفات التالية: درجة بريكس 39.67 %Brix، pH 2.10، الأحماض الكلية بالنسبة لحمض الليمون 4.41%، فيتامين C 175.75 mg/100mL.

### 3-6- التعبئة والتخزين:

تم تعبئة العصير المركز في عبوات من البولي إيثيلين سعة 250 mL أغلقت بإحكام ثم تم تخزينها على درجة حرارة 20 °C - وذلك باستخدام مجمدة مخبرية.



الصورة (8) نموذج للعينات المخزنة

### 3-7- منهجية الدراسة:

خلال التخزين أُجريت (مرة كل شهر) على العصير بعض الاختبارات الكيميائية والفيزيائية لتقدير التغيرات التي طرأت عليه. تم ذلك وفق المنهجية التالية:

أ- إذابة العبوات في حمام مائي عند درجة حرارة  $25^{\circ}\text{C}$ .

ب- تعديل البريكس باستخدام الماء المقطر حتى وصوله إلى  $10.61\% \text{Brix}$  وهي قيمة درجة البريكس الأولية قبل التركيز (العصير الطازج).

ت- تُركت العينات لمدة 24 hr على درجة حرارة البراد العادي ( $4 \div 5^{\circ}\text{C}$ )، ثم متابعة إجراء الاختبارات.

### 3-8- الاختبارات المطبقة:

تم تطبيق مجموعة من الاختبارات لتقدير جودة عصير البرتقال أثناء الحفظ والتخزين، وتشمل اختبارات كيميائية (محتوى الأحماض الكلية بالنسبة لحمض الستريك (الليمون)، محتوى فيتامين C (حمض الأسكوربيك)، وفعالية الأنزيم)، اختبارات فيزيائية (محتوى المادة الصلبة

الكلية (درجة البريكس)، تحديد الإشابة النسبية للجليد، اللون، درجة العكارة، اللزوجة ودرجة pH العصير).

عند إجراء التجارب تمّ اعتماد ما يلي:

- تمّ توحيد كمية العصير المستخدمة في كافة التجارب.
- تمّ التخفيض التدريجي لدرجة حرارة العصير عن طريق التحكّم بعمل مجموعة التبريد الموجودة في جهاز التركيز بالتجميد المستخدم وكذلك درجة حرارة وسيط التبريد الثانوي (بروبلين غليكول)، بحيث استخدمت للعصير درجات الحرارة التالية:  $(-1, -3, -6, -9) ^\circ\text{C}$ .
- تمّ اعتماد سرعة دوران الخلّاط التالية: (0, 150, 300) r.p.m.
- عند كلّ سرعة دوران تمّ اعتماد ثلاثة أزمنة تشغيل: (30, 60, 90) min.

### 3-8-1- الاختبارات الكيميائية:

1- تحديد محتوى الأحماض الكلية بالنسبة لحمض الستريك:

تمّ تقدير محتوى الأحماض الكلية من خلال المعايرة بمحلول ماءات الصوديوم 0.1 N بوجود كاشف فينول فتالين وعُبر عن النتيجة بـ % بالنسبة لحمض الستريك [AOAC, 2000].

2- تحديد محتوى فيتامين C:

تم تحديد كمية فيتامين C بطريقة كاشف 2،6-كلورفينول اندوفينول [AOAC, 1980].

3- فعالية أنزيم بكتين استيراز:

تمّ قياس فعالية الأنزيم بالمعايرة حسب [Körner *et al.*, 2006] تعتمد هذه الطريقة على معدّل تحرر مجموعة الكربوكسيل من 1% بكتين بواسطة 0.15 M من كلوريد الصوديوم عند درجة pH 7 وعند درجة حرارة ثابتة، يُعبّر عن نشاط الأنزيم بوحدة PEU والتي تُعبّر عن المكافئ من الحمض المتحرر بالدقيقة لكل mL عند pH 7 ودرجة حرارة محدّدة.

### 3-8-2- الاختبارات الفيزيائية:

#### 1- تحديد محتوى المادة الصلبة الكلية:

تمّ قياس البريكس باستخدام جهاز البريكس Dr 30195 الذي يعتمد على مبدأ قرينة الانكسار عند درجة حرارة محدّدة [AOAC, 2000].

#### 2- تحديد الإشابة النسبية للجليد:

تمّ تحديد إشابة الجليد كتركيز للمواد الصلبة المنحلّة (مُقاسة بدرجة بريكس) للجليد الناتج عن التركيز بعد إذابته. تُعرّف الإشابة النسبية للجليد كنسبة بين التركيز في الجليد والتركيز في العصير المركّز عند نهاية كل اختبار وفق المعادلة التالية [Zhang *et al.*, 2016], [Yahya *et al.*, 2017]:

$$k = \frac{C_{ice}}{C_j} \times 100$$

حيث:

$C_{ice}$ : تركيز المواد الصلبة المنحلّة في الجليد.

$C_j$ : تركيز المواد الصلبة المنحلّة في العصير المركّز.



### 3- اللون:

تمّ قياس اللون لعصير البرتقال باستخدام جهاز Spectrocolorimeter (CM-5) حسب [Citrus systems, 2011].

### 4- تحديد درجة العكارة:

بقياس النفوذية عند طول موجة 660nm باستخدام جهاز spectrophotometer (Vis-722) حسب [Citrus systems, 2002].

### 5- اللزوجة:

باستخدام جهاز viscosimeter (D-115) حسب [Ting and Rouseff, 1986].

### 6- درجة pH العصير:

يتم قياس الـ pH باستخدام جهاز pH meter (PL-700) عند درجة حرارة 25°C [AOAC, 2000].

### 3-9- الدراسة الإحصائية:

تمّ إجراء جميع الاختبارات بأخذ ثلاث مكررات لكل اختبار، والتعبير عن النتائج على أساس المتوسط الحسابي والانحراف المعياري. وتمّ التقييم الإحصائي للنتائج التي تمّ التوصل إليها بواسطة برنامج إحصائي Minitab 17 باستخدام تحليل التباين ANOVA وذلك عند قيم  $\alpha=0.05$ .



## الفصل الرابع: النتائج

## Results



#### 4- النتائج:

#### 4-1- نتائج عملية التركيز بالتجميد:

#### 4-1-1- نتائج دراسة العوامل المؤثرة في عملية تركيز العصير:

تُبين الجداول (1-4) و(2-4) و(3-4) نتائج دراسة عملية التركيز بدون تشغيل الخلّاط ولأزمنة عمل مختلفة عند كلّ درجة حرارة معتمدة. لوحظ أنّ أعلى تركيز أمكن الوصول إليه أنّه - عند تشغيل المحطّة لمدة نصف ساعة - هو 24.23 %Brix، أمّا عند تشغيلها لمدة ساعة كاملة فقد أمكن الوصول إلى تركيز 26.92 %Brix، وعند إطالة زمن العمل لمدة ساعة ونصف فقد وصل التركيز إلى 29.62 %Brix.

الجدول (1-4): العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بدون

خلط خلال زمن تشغيل 30 min

درجة الحرارة، °C	زمن العملية، min	عدد دورات الخلّاط، r.p.m	التركيز الأولي، %Brix	التركيز النهائي، %Brix	تركيز الجليد، %Brix	نسبة الإشابة، %
-1	30	0	10.61	11.54a	0.43	3.72A
-3	30	0	11.54	15.22b	0.65	4.27B
-6	30	0	15.22	21.82c	1.07	4.9C
-9	30	0	21.82	24.23d	1.26	5.20D

بيّن التحليل الإحصائي وجود تأثير مهم معنويّاً لدرجة الحرارة على كلّ من التركيز

النهائي وعلى نسبة الإشابة حيث  $P < 0.05$  لكلّ منهما.

الجدول (4-2): العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بدون

خلط خلال زمن تشغيل 60 min

درجة الحرارة، °C	زمن العملية، min	عدد دورات الخلط، r.p.m	التركيز الأولي، %Brix	التركيز النهائي، %Brix	تركيز الجليد، %Brix	نسبة الإشابة، %
-1	60	0	10.61	13.21a	0.95	7.19B
-3	60	0	13.21	17.85b	1.32	7.39A
-6	60	0	17.85	22.64c	1.66	7.33AB
-9	60	0	22.64	26.92d	2.00	7.42A

بيّن التحليل الإحصائي أنّ لدرجة الحرارة تأثيراً مهماً معنوياً على التركيز النهائي في

حين أنّ اختلاف درجة الحرارة لم يؤثر كثيراً في نسبة الإشابة كما هو موضح في الجدول رقم 6

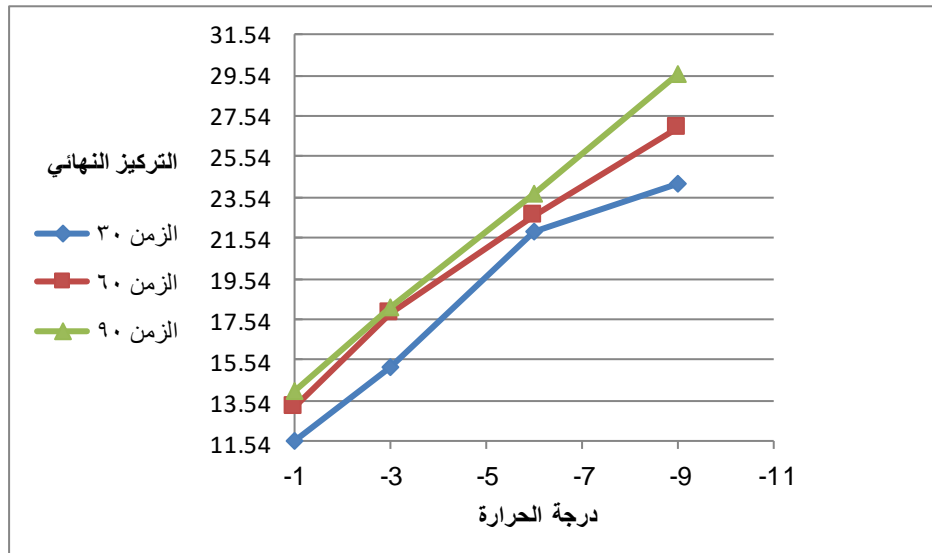
حيث يدل اختلاف الحرف على وجود فرق معنوي في العمود نفسه.

الجدول (4-3): العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بدون

خلط خلال زمن تشغيل 90 min

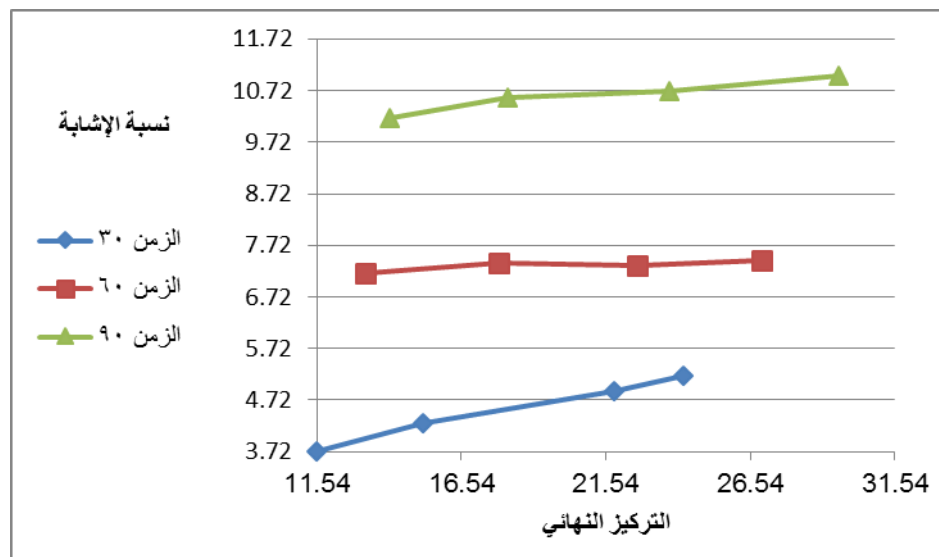
درجة الحرارة، °C	زمن العملية، min	عدد دورات الخلط، r.p.m	التركيز الأولي، %Brix	التركيز النهائي، %Brix	تركيز الجليد، %Brix	نسبة الإشابة، %
-1	90	0	10.61	14.04a	1.43	10.18A
-3	90	0	14.04	18.13b	1.92	10.59A
-6	90	0	18.13	23.72c	2.54	10.70A
-9	90	0	23.72	29.62d	3.26	11.00A

بيّن التحليل الإحصائي تأثيراً مهماً معنوياً لدرجة الحرارة على التركيز النهائي في حين لم يؤثر اختلاف درجة الحرارة على نسبة الإشابة حيث قيمة  $p > 0.05$  لنسبة الإشابة.



الشكل (1-4) العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بدون خلط

#### ولأزمان مختلفة



الشكل (2-4) العلاقة بين التركيز ونسبة الإشابة عند عمل الجهاز بدون خلط

#### ولأزمان مختلفة

أما عند تشغيل الخلّاط بعدد دورات 150 r.p.m فقد كانت نتيجة التركيز كما تبيّن لها الجداول (4-4) و(5-4) و(6-4)، حيث لوحظ أنّ درجة التركيز قد وصلت إلى 36.29 % Brix عند عمل الجهاز لمدة نصف ساعة عند كل درجة حرارة وإلى 39.67 % Brix عند التشغيل لمدة ساعة كاملة، بينما وصل التركيز إلى 40.13 % Brix عند عمل الجهاز لمدة ساعة ونصف.

الجدول (4-4): العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد

دورات الخلّاط 150r.p.m خلال زمن تشغيل 30 min

درجة الحرارة، °C	زمن العملية، min	عدد دورات الخلّاط، r.p.m	التركيز الأولي، %Brix	التركيز النهائي، %Brix	تركيز الجليد، %Brix	نسبة الإشابة، %
-1	30	150	10.61	13.14a	2.00	15.22A
-3	30	150	12.14	18.07b	3.18	17.59B
-6	30	150	18.07	28.75c	5.76	20.03C
-9	30	150	28.75	36.29d	7.75	21.35D

بيّن التحليل الإحصائي وجود تأثير مهم معنوياً لدرجة الحرارة على كلّ من التركيز

النهائي وعلى نسبة الإشابة حيث  $P < 0.05$  لكلّ منهما.



الجدول (4-5): العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد

دورات الخلط 150r.p.m خلال زمن تشغيل 60 min

درجة الحرارة، °C	زمن العملية، min	عدد دورات الخلط، r.p.m	التركيز الأولي، %Brix	التركيز النهائي، %Brix	تركيز الجليد، %Brix	نسبة الإشابة، %
-1	60	150	10.61	13.72a	2.43	17.71A
-3	60	150	13.72	18.65b	3.50	18.76B
-6	60	150	18.65	29.93c	5.83	19.47C
-9	60	150	29.93	39.67d	8.21	20.69D

كذلك بين التحليل الإحصائي وجود تأثير مهم معنويًا لدرجة الحرارة على كل من التركيز

النهائي وعلى نسبة الإشابة حيث  $P < 0.05$  لكل منهما.

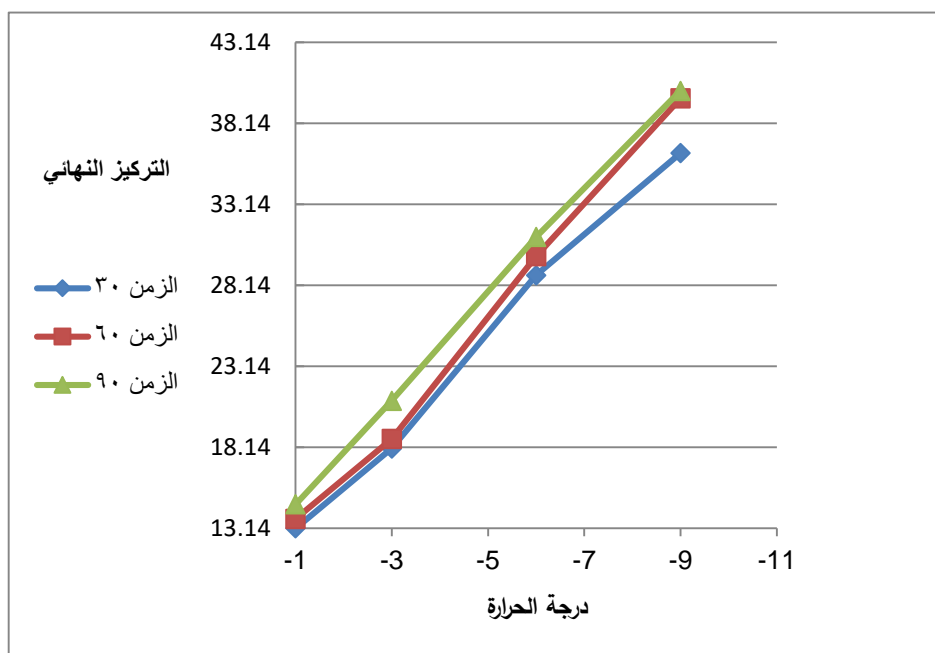
الجدول (4-6): العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد

دورات الخلط 150r.p.m خلال زمن تشغيل 90 min

درجة الحرارة، °C	زمن العملية، min	عدد دورات الخلط، r.p.m	التركيز الأولي، %Brix	التركيز النهائي، %Brix	تركيز الجليد، %Brix	نسبة الإشابة، %
-1	90	150	10.61	14.62a	2.15	14.70A
-3	90	150	14.62	21.01b	4.15	19.75B
-6	90	150	21.01	31.11c	6.42	20.63C
-9	90	150	31.11	40.13d	8.62	21.48D

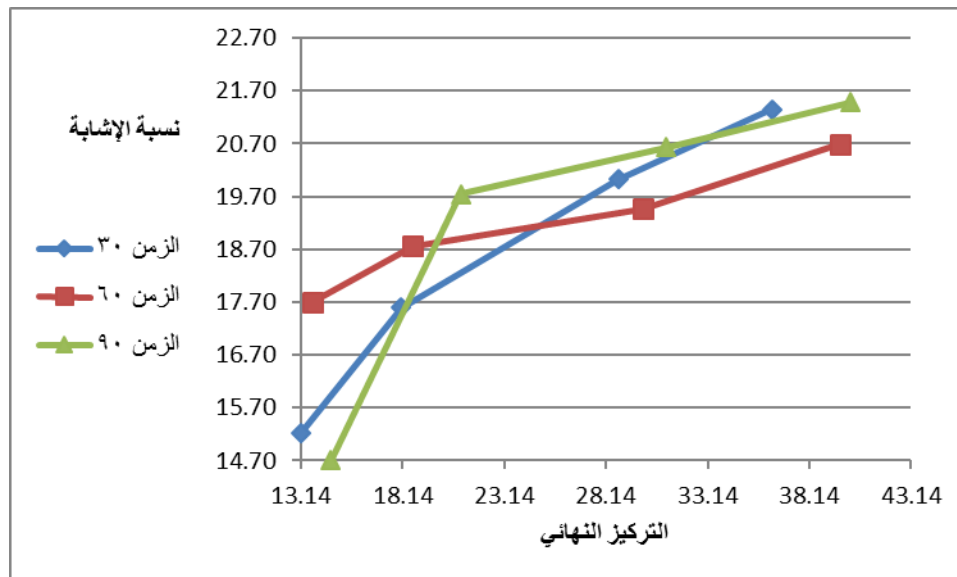
كذلك بين التحليل الإحصائي وجود تأثير مهم معنويًا لدرجة الحرارة على كل من التركيز

النهائي وعلى نسبة الإشابة حيث  $P < 0.05$  لكل منهما.



الشكل (3-4) العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد دورات

خلط 150 r.p.m ولأزمان مختلفة



الشكل (4-4) العلاقة بين التركيز ونسبة الإشابية عند عمل الجهاز بعدد دورات خلط

150 r.p.m ولأزمان مختلفة

لقد ازداد تركيز العصير عند زيادة سرعة الخلّاط إلى 300 r.p.m، إلّا أنّ هذه الزيادة لم تكن كبيرة، ويتبيّن ذلك من معطيات الجداول (4-7) و(4-8) و(4-9)، حيث وصل تركيز العصير إلى 40.03 %Brix عند عمل الجهاز لمدة نصف ساعة وإلى 40.20 %Brix عند عمله لمدة ساعة كاملة وإلى 41.11 %Brix عند تشغيله لمدة ساعة ونصف عند كلّ درجة حرارة.

الجدول (4-7): العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد

دورات الخلّاط 300r.p.m خلال زمن تشغيل 30 min

درجة الحرارة، °C	زمن العملية، min	عدد دورات الخلّاط، r.p.m	التركيز الأولي، %Brix	التركيز النهائي، %Brix	تركيز الجليد، %Brix	نسبة الإشابة، %
-1	30	300	10.61	13.15a	2.50	19.01A
-3	30	300	13.15	21.04b	4.15	19.72B
-6	30	300	21.04	32.81c	6.91	21.06C
-9	30	300	32.81	40.03d	8.71	21.76D

بيّن التحليل الإحصائي وجود تأثير مهم معنوياً لدرجة الحرارة على كلّ من التركيز

النهائي وعلى نسبة الإشابة حيث  $P < 0.05$  لكلّ منهما.

الجدول (4-8): العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد

دورات الخلّاط 300r.p.m خلال زمن تشغيل 60 min

درجة الحرارة، °C	زمن العملية، min	عدد دورات الخلّاط، r.p.m	التركيز الأولي، %Brix	التركيز النهائي، %Brix	تركيز الجليد، %Brix	نسبة الإشابة، %
-1	60	300	10.61	13.61a	2.62	19.25A
-3	60	300	13.61	22.11b	4.71	21.30B
-6	60	300	22.11	33.51c	7.00	20.89C
-9	60	300	33.51	40.20d	8.84	21.99D

كذلك بيّن التحليل الإحصائي وجود تأثير مهم معنويًا لدرجة الحرارة على كلّ من التركيز

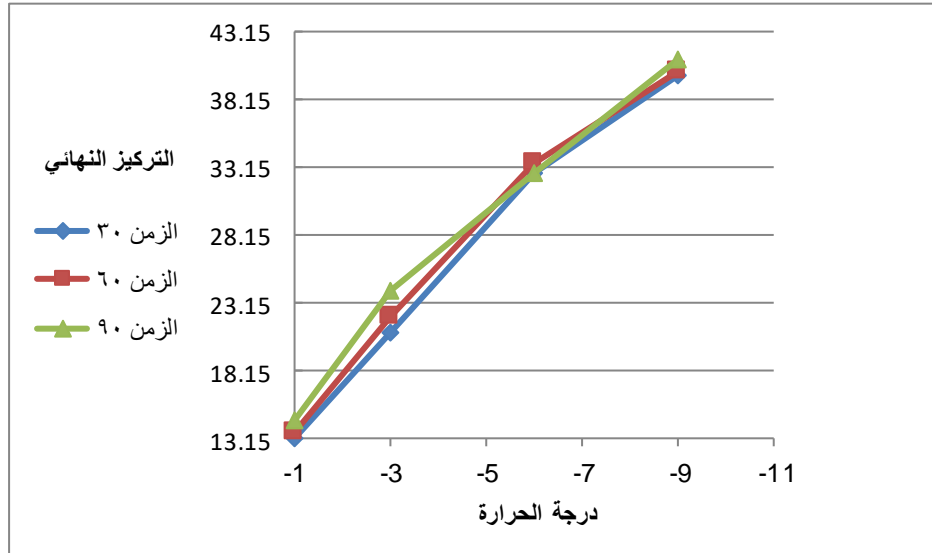
النهائي وعلى نسبة الإشابة حيث  $P < 0.05$  لكلّ منهما.

الجدول (4-9): العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد

دورات الخلّاط 300r.p.m خلال زمن تشغيل 90 min

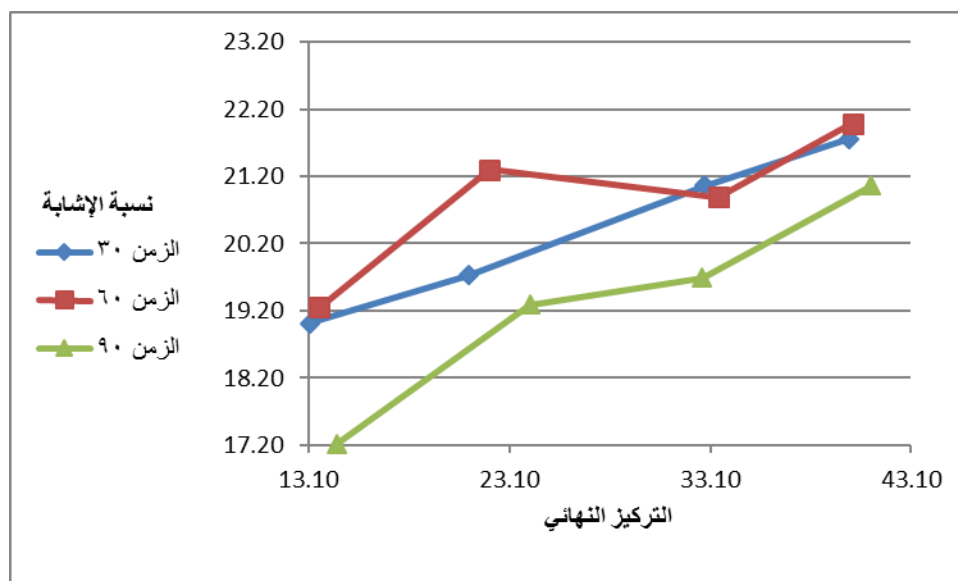
درجة الحرارة، °C	زمن العملية، min	عدد دورات الخلّاط، r.p.m	التركيز الأولي، %Brix	التركيز النهائي، %Brix	تركيز الجليد، %Brix	نسبة الإشابة، %
-1	90	300	10.61	14.52a	2.50	17.22A
-3	90	300	14.52	24.11b	4.65	19.29B
-6	90	300	24.11	32.71c	6.44	19.69B
-9	90	300	32.71	41.11d	8.66	21.07C

بيّن التحليل الإحصائي وجود تأثير مهم معنوياً لدرجة الحرارة على التركيز النهائي أما بالنسبة لتأثير الحرارة لم يُؤثر اختلاف درجة الحرارة على نسبة الإشابة للعينات المجمّدة عند الدرجة 3- و6-.



الشكل (4-5) العلاقة بين درجة الحرارة وتركيز العصير عند عمل الجهاز بعدد دورات

خط 300 r.p.m ولأزمان مختلفة



الشكل (4-6) العلاقة بين التركيز ونسبة الإشابة عند عمل الجهاز بعدد دورات خلط

300 r.p.m ولأزمان مختلفة

4-4-2- نتائج دراسة التغيرات التي طرأت على الخصائص الكيميائية للعصير أثناء التركيز:

تُبين الجداول (14) و(15) و(16) نتائج دراسة التغيرات التي طرأت على محتوى

العصير من الأحماض الكلية ومحتواه من حمض الأسكوربيك وعلى قيمة pH العصير ودرجة

التركيز، وذلك عند عمل المحطة لثلاثة أزمنة مختلفة مع اختلاف ظروف تشغيل الخلّاط.

جدول (4-10): الخصائص الكيميائية للعصير عند عمل الجهاز بدون خلط

فيتامين C mg/100mL	الأحماض الكلية % بالنسبة لحمض الليمون	pH	درجة بريكس	ظروف العملية	
				درجة الحرارة °C	الزمن min
42.00	0.65	3.70	10.61	-1	30
97.64	0.92	3.50	15.22	-3	
134.32	1.22	3.40	21.82	-6	
165.14	2.63	3.20	24.23	-9	
42.00	0.65	3.70	10.61	-1	60
98.15	0.98	3.50	17.85	-3	
133.00	1.30	3.30	22.64	-6	
167.31	2.77	3.10	26.92	-9	
42.00	0.65	3.70	10.61	-1	90
101.21	0.98	3.50	18.13	-3	
137.54	1.48	3.00	23.72	-6	
173.17	3.15	2.11	29.62	-9	
42	0.65	3.70	10.68	مواصفات العصير الطازج	

جدول (4-11): الخصائص الكيميائية للعصير مع الخلط 150 r.p.m

فيتامين C mg/100mL	الأحماض الكلية % بالنسبة لحمض الليمون	pH	درجة بريكس	ظروف العملية	
				درجة الحرارة °C	الزمن min
42.00	0.65	3.70	10.61	-1	30
97.14	0.97	3.50	18.07	-3	
171.45	3.10	2.12	28.75	-6	
178.61	4.18	2.56	36.29	-9	
42.00	0.65	3.70	10.61	-1	60
98.00	0.98	3.50	18.65	-3	
172.14	3.14	2.13	29.93	-6	
175.75	4.41	2.10	39.67	-9	
42.00	0.65	3.70	10.61	-1	90
133.32	1.23	3.20	21.01	-3	
173.00	3.22	2.12	31.11	-6	
175.63	4.50	1.80	40.13	-9	
42	0.65	3.70	10.68	مواصفات العصير الطازج	



جدول (4-12): الخصائص الكيميائية للعصير مع الخلط 300 r.p.m

فيتامين C mg/100mL	الأحماض الكلية % بالنسبة لحمض الليمون	pH	درجة بريكس	ظروف العملية	
				درجة الحرارة °C	الزمن min
42.00	0.65	3.70	10.61	-1	30
132.00	1.24	3.30	21.04	-3	
172.22	3.40	2.00	32.81	-6	
174.87	4.43	1.78	40.03	-9	
42.00	0.65	3.70	10.61	-1	60
134.00	1.26	3.25	22.11	-3	
174.15	3.54	2.10	33.51	-6	
174.76	4.61	1.78	40.20	-9	
42.00	0.65	3.70	10.61	-1	90
161.56	2.62	3.20	24.11	-3	
170.92	3.48	2.12	32.71	-6	
174.81	4.60	1.70	41.11	-9	
42	0.65	3.70	10.68	مواصفات العصير الطازج	

#### 4-2- نتائج عملية التخزين المجمد للعصير المركز:

تمت التجارب على عصير البرتقال المركز عند الشروط التالية:

درجة حرارة 9°C-.

زمن العملية 60 min.

عدد دورات الخلط 150 r.p.m.

حيث كان للعصير المركز المواصفات التالية:

درجة بريكس: 39.67%، pH: 2.10، الأحماض الكلية بالنسبة لحمض الليمون:

4.41%، فيتامين C: 175.75 mg/100mL.

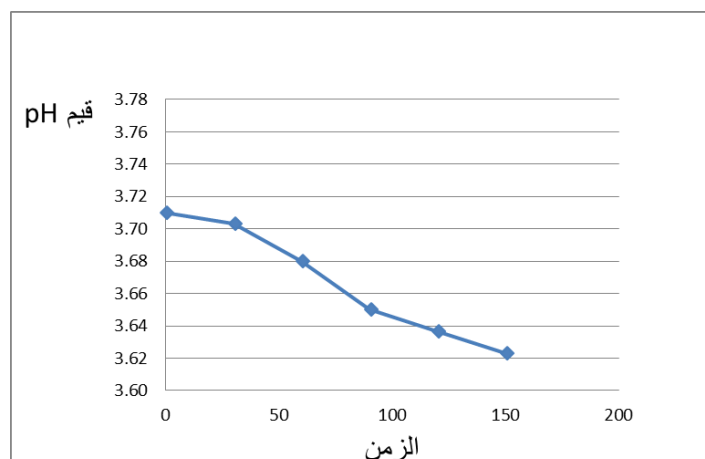
#### 4-2-1- نتائج تغير قيمة PH العصير أثناء التخزين المجمد:

يحتوي الجدول (4-13) على قيم pH عصير البرتقال البلدي المخزن بالتجميد خلال التخزين

لمدة 150 يوماً، كما يظهر على الشكل (4-7) منحى تغيرات قيم pH خلال التخزين.

#### جدول (4-13): تغير pH لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد

قيم pH للعصير المجهد من عصير مركز خلال التخزين (يوم)					قيم pH قبل التخزين	
150	120	90	60	30	مجهز من مركز	طازج
3.62C	3.64BC	3.65BC	3.68AB	3.70A	3.71A	3.70



الشكل (4-7) تغير pH عصير البرتقال خلال التخزين المجمد

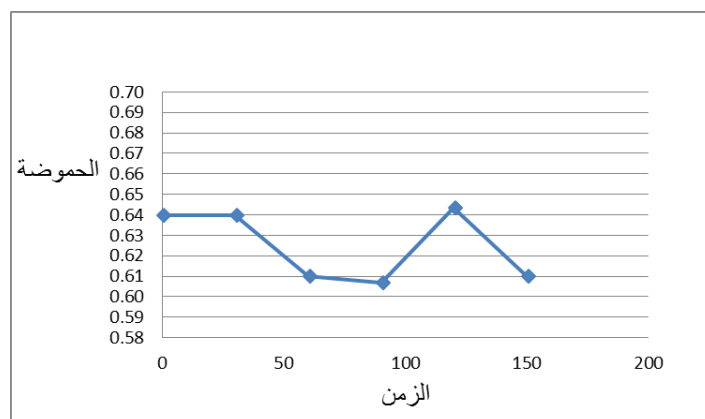
#### 4-2-2- تغير الحموضة المعاييرة لعصير البرتقال المخزن بالتجميد :

تظهر في الجدول (4-14) نتائج تغير قيم الحموضة المعاييرة لعصير البرتقال المخزن بالتجميد،

كما يبين الشكل (4-8) منحى تغير قيم الحموضة أثناء التخزين المجمد لمدة 150 يوم.

جدول (4-14): تغير الحموضة المعاييرة لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد

قيم الحموضة للمعيار من عصير مركز خلال التخزين (%)					قيم الحموضة قبل التخزين	
150	120	90	60	30	مجهز من مركز	طازج
0.61B	0.64A	0.61B	0.61B	0.64A	0.64A	0.65



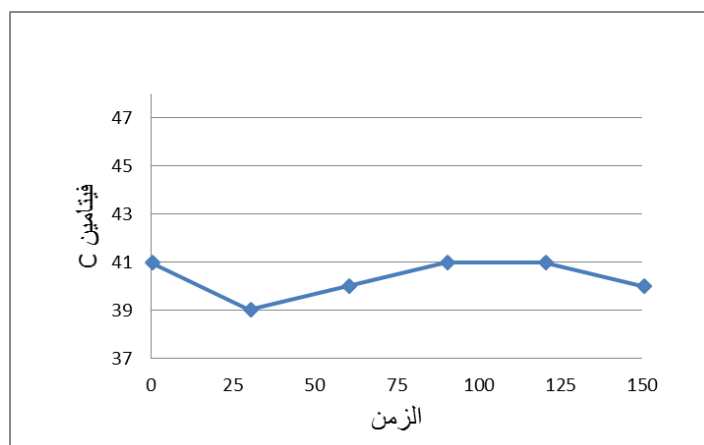
الشكل (4-8) تغير الحموضة المعايرة لعصير البرتقال خلال التخزين بالتجميد

#### 4-2-3- تغير فيتامين C:

لم تطرأ على فيتامين C تغيرات مهمة أثناء تخزين عصير البرتقال البلدي بالشكل المجمد، ويتبين ذلك من المعطيات الواردة في الجدول (4-15)، كما يظهر الشكل (4-9) منحنى تغير فيتامين C خلال التخزين.

جدول (4-15): تغير فيتامين C لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد

محتوى فيتامين C في العصير مركز خلال التخزين mg/100mL					محتوى فيتامين C في العصير قبل التخزين mg/100mL	
150	120	90	60	30	مجهز من مركز	طازج
40A	41A	41A	40A	39A	41A	42



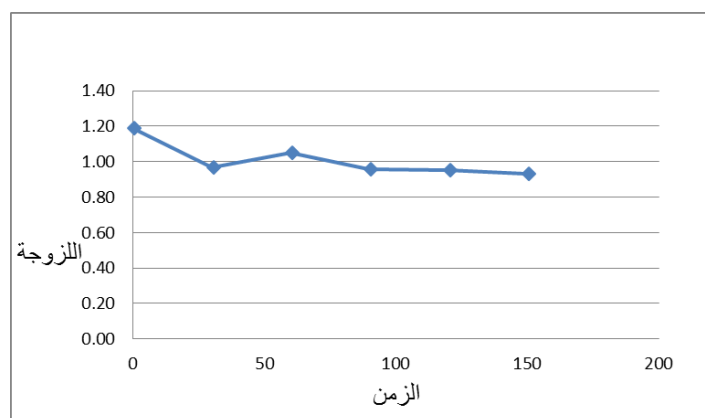
الشكل (4-9) تغير فيتامين C لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد

#### 4-2-4- تغير لزوجة العصير:

تغيرت لزوجة العصير خلال التخزين بشكل متدرج مع الاستمرار بالتخزين. يبين الجدول (4-16) هذه التغيرات، والشكل البياني موضح على الشكل (4-10).

جدول (4-16): تغير اللزوجة لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد

قيم اللزوجة للعصير المجهز من عصير مركز خلال التخزين (cS.t)					قيم اللزوجة قبل التخزين	
150	120	90	60	30	مجهز من مركز	طازج
0.93C	0.95C	0.96C	1.05B	0.97C	1.19A	1.21



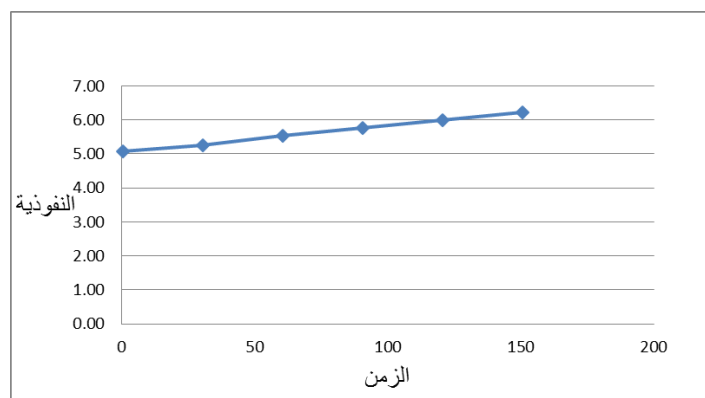
الشكل (4-10) تغير لزوجة عصير البرتقال خلال التخزين المجمد

#### 4-2-5- تغير درجة عكارة العصير:

يحتوي الجدول (4-17) على تغير قيم نفوذية العصير خلال التخزين، وكما يبدو فإن قيم النفوذية تزداد مع الاستمرار بالتخزين. يظهر الشكل (4-11) منحنى تغير النفوذية مع الاستمرار بالتخزين المجمد.

جدول (4-17): تغير درجة العكارة (النفوذية) لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد

قيم النفوذية للعصير المجهز من عصير مركز خلال التخزين (%)					قيم النفوذية قبل التخزين	
150	120	90	60	30	مجهز من مركز	طازج
6.22F	6.00E	5.75D	5.53C	5.25B	5.08A	5.10



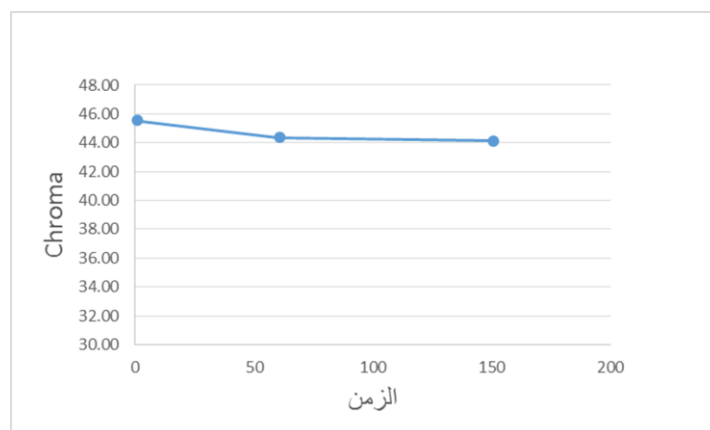
الشكل (4-11) تغير درجة العكارة (النفوذية) لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد

#### 4-2-6- تغير لون العصير:

بعد إجراء التجارب على جهاز اللون تم أخذ قراءة رقم الـ Chroma الذي يعطي كمية شدة اللون، يحتوي الجدول (4-18) على تغير قيم لون العصير خلال التخزين، وكما يبدو فإن قيم اللون تنخفض مع الاستمرار بالتخزين. يظهر الشكل (4-12) منحنى تغير اللون مع الاستمرار بالتخزين المجمد.

جدول (4-18): تغير اللون لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد

قيم اللون للعصير المجهز من عصير مركز خلال التخزين		قيم اللون قبل التخزين	
150	60	مجهز من مركز	طازج
44.13C	44.36B	45.55A	45.51



الشكل (4-12) تغير كمية شدة اللون (Chroma) لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد

#### 4-2-7- تغير فعالية الأنزيم العصير:

يحتوي الجدول (4-19) على تغير قيم فعالية الأنزيم في العصير خلال التخزين، وكما يبدو فإن

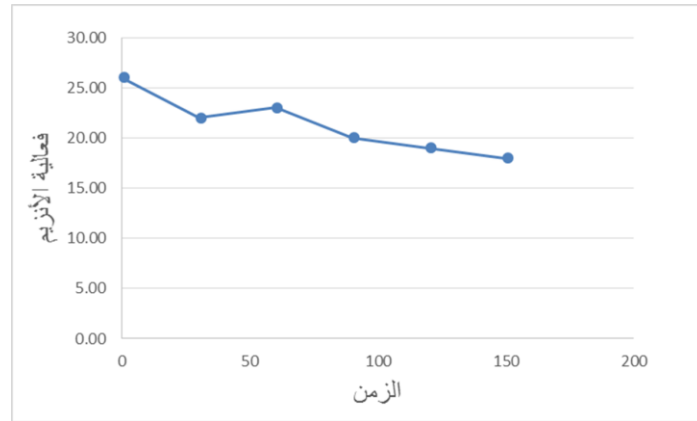
قيم فعالية الأنزيم تتخفض مع الاستمرار بالتخزين. يظهر الشكل (4-13) منحنى تغير فعالية

الأنزيم مع الاستمرار بالتخزين المجمد.

جدول (4-19): تغير فعالية الأنزيم لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد

قيم فعالية الأنزيم قبل التخزين					قيم فعالية الأنزيم بعد التخزين (PEU)	
مركز					مركز	مركز
150	120	90	60	30	18D	19D
20CD	23B	22BC	26A	26		





الشكل (4-13) تغير فعالية الأنزيم لعصير البرتقال خلال التخزين المجمد



## الفصل الخامس: المناقشة

### Discussion



## 5- مناقشة النتائج:

### Discussion of results

لوحظ من خلال تحليل النتائج الواردة في الجداول (1-4) و (2-4) و (3-4) الخاصة بعمل الجهاز دون تشغيل الخلّاط أنّ أعلى تركيز تمّ الوصول إليه هو 29.62 %Brix عند زمن تشغيل مقداره ساعة ونصف وعند درجة حرارة  $9^{\circ}\text{C}$  أي عند زمن تشغيل كليّ للجهاز مقداره 6 ساعات وعند هذه الظروف كانت نسبة الإشابة 11.00 % في حين كانت نسبة الإشابة بحدود 5.20 % عند عمل الجهاز بدون خلط وبزمن إجمالي مقداره ساعتين. إلّا أنّ التركيز الأعظمي في هذه الحالة كان 24.23 %Brix. أي أنّه بالرغم من رفع زمن التشغيل الكليّ بمقدار ثلاثة أضعاف لم يزد التركيز أكثر من 5 %. يُمكن أن يُعزى السبب إلى تشكّل طبقة الجليد على السطح الداخليّ لأسطوانة التركيز وعملها على تخفيض عملية انتقال الحرارة إلى الطبقات الداخليّة للعصير. في دراسة مشابهة حول تركيز عصير الحمضيّات توصّل [Sánchez *et al.*, 2010] إلى إستنتاج أنّ طبقة الجليد تُخفّض عملية نقل الحرارة في العصير مع الإبتعاد عن سطح التبادل الحراريّ.

عند الانتقال إلى عمل الجهاز مع تشغيل الخلّاط بعدد دورات 150 r.p.m أمكن الوصول إلى تركيز 36.29 %Brix عند عمل الجهاز لمدة نصف ساعة عند كلّ درجة حرارة ووصلت نسبة الإشابة إلى 21.35 % وعند الإنتقال إلى زمن تشغيل مقداره ساعة واحدة عند كلّ درجة حرارة مع الخلط بمقدار 150 r.p.m كان أعظم تركيز يُمكن الوصول إليه هو 39.67 %Brix مع نسبة إشابة 20.69 %. وعند الإنتقال إلى زمن تشغيل مقداره ساعة ونصف كان أعلى تركيز هو 40.13 %Brix للعصير وكانت نسبة الإشابة 21.48 %.

لوحظ ارتفاعاً سريعاً في الوصول إلى تركيز Brix % 40.03 - عند الانتقال إلى الحالة الثالثة أي عند تشغيل الخلّاط بعدد دورات 300 r.p.m - إلا أنّ نسبة الإشابة كانت مرتفعة نسبياً (بحدود % 22) قبلها تركيز Brix % 8.84 في الجليد المنزوع. ولم يُؤدّ زيادة الزمن إلى ساعة تشغيل واحدة عند كلّ درجة حرارة أو ساعة ونصف تشغيل إلى إزدياد كبير في التركيز. حيث في أحسن الأحوال كان التركيز الأعظمي Brix % 41.11، حيث أنّ سرعة التجميد تؤدي إلى سرعة نمو البلورات مع ببطأ انتقال المادة الصلبة إلى الطور السائل من العصير المركز.

يُشير تحليل النتائج أيضاً إلى أنّه في كافة الحالات إزداد تركيز المواد الصلبة في الجليد المنزوع مع زيادة التركيز بشكل طرديّ تقريباً ويتوافق هذا مع النتيجة التي توصّل إليها [Sánchez *et al.*, 2010] عند دراسة تركيز عصير الحمضيّات في محطة تعمل بنظام التركيز التدريجيّ.

في العصير المركز الناتج أدّى إرتفاع درجة البريكس إلى إرتفاع مكوّنات العصير من الأحماض الكلّية بالنسبة لحمض الليمون وكذلك أدّى إلى إرتفاع محتواه من فيتامين C (حمض الأسكوربيك)، وذلك نتيجة لنقص نسبة الماء في العصير المركز. حيث وصلت كمية الأحماض الكلّية في العصير المركز إلى حدود Brix % 41 إلى حوالي % 4.6 وهي أكبر من القيمة الواردة [Braddock and Marcy, 1987] في العصير المركز للبرتقال صنف فالنسيا. كما انخفضت درجة pH للعصير المركز إلى Brix % 41 إلى حدود 1.70 وتوافقت هذه القيمة مع النتائج الواردة في دراسات شبيهة [Sánchez *et al.*, 2010].

إنّ دراسة تأثير درجة حرارة التخزين عند (-20°C) وزمن التخزين الذي استمر 150 يوماً للعصير المركز والمخزّن بالتجميد، أظهر أنّ هناك تغيّرات بسيطة وغير معنويّة  $P < 0.05$

في قيم pH كنتيجة لتأثير درجة حرارة ومدة التخزين المجمد، فبينما كانت قيمة pH لعصير البرتقال البلدي المُجهز حديثاً 3.7 كانت للعصير المُجهز من العصير المركز عند نفس درجة بریکس 3.71 وتغيرت قيم pH العصير خلال التخزين بين 3.7 و 3.62.

لم تكن تغيرات الحموضة المعايرة للعصير المُجهز من العصير المركز المخزن بالتجميد ذات أهمية معنوية أيضاً حيث  $P < 0.05$ ، فبينما كانت قيمة الحموضة المعايرة للعصير الطازج غير المعالج (المُجهز حديثاً من البرتقال دون أية معالجة) 0.65%، تراوحت عند العصير المُجهز من العصير المركز المخزن بالتجميد بين 0.64 و 0.61، ويتوافق هذا مع ما جاء في [Reid, 1990] حول تأثير التخزين بالتجميد على قيم pH والحموضة المعايرة لعصير البرتقال.

أما بالنسبة لفيتامين C فقد بين التحليل الإحصائي عدم وجود تأثير معنوي مهم لمدة التخزين عند درجة حرارة ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) على محتوى فيتامين C حيث كانت  $P > 0.05$  ويتوافق ذلك مع النتائج الواردة عند [Bokhari *et al.*, 1995] حول تغير محتوى فيتامين C في عصير البرتقال المخزن بالتجميد وذلك بسبب درجات حرارة التخزين المنخفضة التي تحافظ على فيتامين C أثناء التخزين.

لقد تغيرت لزوجة العصير مع تقدم زمن التخزين، فبينما كانت لزوجة العصير الطازج 1.21 وللعصير المُجهز من العصير المركز بعد التركيز مباشرةً 1.19 cS.t، انخفضت قيمة اللزوجة إلى 0.93 cS.t بعد 150 يوماً من التخزين، وقد بين التحليل الإحصائي وجود هذا التأثير المهم لمدة التخزين على قيم اللزوجة حيث كانت  $P < 0.05$  ويتوافق ذلك مع

[Reid, 1990]، ويُعزى السبب إلى تأثير إنزيم بكتين استيراز على البكتين الموجود في العصير الذي يؤثر على قوام العصير وبالتالي لزوجته.

دراسة تأثير التخزين المجمّد ومدة التخزين على ثباتيّة العكارة التي تعدّ إحدى مؤشرات جودة عصير البرتقال بيّنت أنّ النفوذية تتزايد مع زيادة مدة التخزين بشكلٍ معنوي  $P < 0.05$ ، ويعلّل ذلك أنّ ثباتيّة العكارة تتناسب عكسياً مع فعاليّة إنزيم بكتين استيراز PE الذي تناقصت فعاليته بشكلٍ معنوي أيضاً مع زيادة مدة التخزين حيث كانت  $P < 0.05$  وتتوافق هذه النتيجة مع [Marshall et al., 1985]، أثناء التخزين يتم تحطّم جزء من روابط استر الميثيل بفعل إنزيم PE ويتشكّل حموض بكتينية أو حمض البكتيك الذي يتفاعل مع الكالسيوم الموجود في العصير ويعطي مادة مترسبة (بكتات الكالسيوم غير قابلة للذوبان) تسبب تجلّث العصير المركز.

لم تكن تغيرات شدّة اللون للعصير المجهز من العصير المركز المخزّن بالتجميد ذات أهميّة معنوية أيضاً حيث  $P < 0.05$ ، فبينما كانت قيمة شدّة اللون للعصير الطازج 45.51، تراوحت عند العصير المجهز من العصير المركز المخزّن بالتجميد بين 45.55 و 44.13، ويتوافق هذا مع ما جاء في [Paul, 1972] حيث يحدث أثناء التخزين قتامة للون العصير نتيجة عمليات الاسمرار الإنزيمي واللاإنزيمي ولكن بوجود درجات حرارة تخزين منخفضة تكون هذه التفاعلات في حدودها الدنيا.



## الفصل السادس: الاستنتاجات والتوصيات

# Conclusions and Recommendations



## الاستنتاجات

### Conclusions

1- يُمكن تركيز عصير البرتقال بنجاح باستخدام محطة التركيز المخبريّة التي صُنعت لهذه الغاية، وتبيّن أنّ عملية التركيز تتأثّر كثيراً بدرجات الحرارة المستخدمة وبشروط عمل المحطة كعملية الخلط وزمن العملية.

2- كانت أفضل شروط لعمل المحطة هو إجراء التركيز مع الخلط عند عدد دورات 150 r.p.m ودرجة حرارة  $-9^{\circ}\text{C}$ ، وأمكن الحصول على درجة تركيز حتى 41 %Brix، مع نسبة إشابة بين 20%-25%.

3- تبيّن أنّ حفظ عصير البرتقال المركز بالتجميد عند درجة حرارة ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) لم يترافق مع تغيّرات جوهريّة بمحتوى العصير من الحموضة ومن فيتامين C.

4- أهم التغيّرات التي يمكن اعتبارها مهمّة من وجهة نظر جودة العصير هي التغيّر الملحوظ على عكارة العصير حيث انخفضت العكارة (ازدياد النفوذية) عند التخزين لمدة خمسة أشهر.

## التوصيات

**Recommendations**

- 1- متابعة دراسة عملية تركيز عصير البرتقال بالتجميد باستخدام تقنية التجميد التدريجي والتجميد الكتلي ومقارنة النتائج مع النتائج التي توصل إليها هذا العمل من أجل اختيار الطريقة الأفضل من حيث المحافظة على جودة المنتج، ومن حيث الطاقة المستهلكة في هذه الطرق، ومن ثم إقتراح الطريقة الأفضل لتعميمها على المستوى الصناعي.
- 2- يمكن اقتراح إجراء بستر خفيفة للعصير قبل حفظه بالتجميد بحيث يمكن إجراء البستر قبل إجراء عملية التركيز نفسها. أو بعد التركيز وقبل التخزين. بالإضافة إلى ذلك يمكن اقتراح دراسة تخزين العصير المركّز على درجات حرارة أكثر انخفاضاً.

## الفصل السابع: المراجع

## References



المراجع العربيّة:

- العظم محمد، 2011- استخدام تقانة المبادلات الحرارية الصفائحية للحفاظ على جودة عصير البرتقال الدموي. المجلة الأردنية في العلوم الزراعية. 7 (4)، 721-731.
- الكيروان بسام، يوسف أنطون، 1999- تكنولوجيا الخزن والتبريد - القسم النظري - منشورات جامعة البعث.
- المجموعة الإحصائية السورية الزراعية السنوية لعام 2009.
- المكتب المركزي للإحصاء (2008-2011).
- دواي فيصل، فضليه زكريا، 2009- أشجار الفاكهة المستديمة الخضرة (زيتون-حمضيات)، كلية الزراعة، جامعة تشرين، 215-217.
- سوادي سنان، 2015- موسم الحمضيات. جريدة الوحدة. العدد 8568، 19 تشرين الثاني.
- عبد العزيز أحمد، 1989- أصول وأصناف الحمضيات القديمة والحديثة في القطر العربي السوري، مديرية الإرشاد الزراعي، 23.
- وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، مديرية زراعة طرطوس، البيانات الصادرة عن مكتب الحمضيات في طرطوس لعام 2009.
- وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، مكتب الحمضيات، 2000.

المراجع الإنكليزية

- Actualitix- 2016, World Atlas- Statistics by country.
- Aider M., and de Halleux D., 2009- **Cryoconcentration technology in the bio-food industry: principles and applications.** LWT-Food Science and Technology, 42(3), 679-685.
- Aider M., and Ounis W. B., 2012- **Skim milk cryoconcentration as affected by the thawing mode: gravitational vs. microwave-assisted.** International Journal of Food Science and Technology, 47(1), 195-202.
- Aider M., de Halleux D., and Melnikova I., 2009- **Skim acidic milk whey cryoconcentration and assessment of its functional properties: impact of processing conditions.** Innovative Food Science and Emerging Technologies, 10(3), 334-341.
- AOAC (1980). Official methods of analysis (13th ed.). Association of official analytical chemists, Washington, DC.
- AOAC (2000). Official methods of analysis (17th ed.). Association of official analytical chemists, Washington, DC.
- Bokhari A.A., Shah T.H., and Ahmad I., 1995- **Effect of packaging and storage on the quality of kinnow (citrus reticulate) juice concentrate.** Fruit Process, 11, 368-371.
- Braddock R.J., and Marcy J.E. 1987- **Quality of freeze concentrated orange juice.** Journal of Food Science, 52(1), 159–162.
- Chen P., Chen X. D., and Free K.W., 1998- **Solute inclusion in ice formed from sucrose solutions on a sub-cooled surface- an experimental study.** Journal of Food Engineering, 38(1), 1-13.
- Chin N.L., Chan S.M., Yusof Y.A., Chuah T.G. and Talib R.A., 2009- **Modelling of rheological behaviour of pummelo juice**



**concentrates using master-curve**. Journal of Food Engineering, 93(2), 134-140.

- Destefano D., 1994- **Recovering water from fruit – by extracting the juice, concentrating it by removing water, and collecting the water**.

- Di Cesare L.F., Cortesi P., and Maltini E., 1993- **Studies on the concentration of model solutions and fruit distillates by Freezing out**. Fruit Processing, 3(12), 442–445.

- Di Cesare L.F., Nani R., Brambilla A., Tessari D., and Fussari E.L., 2000- **Volatile compounds and soluble substances in freeze concentrated feijoa juices [Feijoa sellowiana Berg]**. Industrie delle Bevande, 29(166), 125–128.

- Elik A., Yanik D.K., Maskan M., and Göğüş F., 2016- **Influence of three different concentration techniques on evaporation rate, color and phenolics content of blueberry juice**. Journal of Food Science and Technology, 53(5), 2389-2395.

- Flesland O., 1995- **Freeze concentration by layer crystallization**. Drying Technology, 13, 1713–1739.

- Ghizzoni C., Del Popolo F., and Porretta S., 1995- **Quality of cryoconcentrated red fruit juices as a function of volatile fraction**. Rivista Italiana EPPOS, 15, 5–21.

- Habib B., and Farid M.M, 2006- **heat transfer and operating conditions for freeze concentration in a liquid-solid fluidized bed heat exchanger**. Chemistry Engineering and Processing, 45(8), 698-710.

- Hartel R.W., and Espinel L.A., 1993- **Freeze concentration of skim milk**. Journal of Food Engineering, 20, 101–120.

- Hernández E., 2010- **concentration of liquid foods**. Food Engineering, 3, 226-247.

- Hernández E., Raventós M., Auleda J.M., and Ibarz A., 2009- **Concentration of apple and pear juices in a multi-plate freeze concentrator**. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 10(3), 348–355.
- Hernández E., Raventós M., Auleda J.M., and Ibarz A., 2010- **Freeze concentration of must in a pilot falling film cryoconcentrator**. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 11(1), 130–136.
- Hongvaleerat C., Cabral L., Dornier M., Reynes M., and Ningsanond S., 2008- **Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation**. Journal of Food Engineering, 88(4), 548-552.
- Huige N.J.J., and Thijssen H.A.C., 1972- **Production of large crystals by continuous ripening in a stirred tank**. Journal of Crystal Growth, 13(14), 483–487.
- Jiang H., 2009- **frozen concentrated orange juice futures prices, the quality option and temperature**. Master Thesis, Concordia University. Canada.
- Jiao B., Cassano A., and Drioli E., 2004- **recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review**. Journal of Food Engineering, 63(3), 303-324.
- Kanner J., Fishbein J., Shalom P., Harel S., and Ben-Gera I., 1982- **Storage of orange juice concentrate packaged aseptically**. Journal of Food Science, 47, 429-431, 436.
- Kefford J.F., McKenzie H.A., and Thompson P.C.O., 1959- **Effects of oxygen on quality and ascorbic acid retention in canned and frozen orange juices**. Journal of the Science of Food and Agriculture, 10, 51-63.

- Körner B., Zimmermann G., and Berk Z., 2006- **Orange pectinesterase: purification, properties, and effect on cloud stability.** Journal of Food Science, 45(5), 1203-1206.
- Laboratory manual procedures for analysis of citrus products. 2002- by FMC Technologies, Inc. FMC FoodTech, Citrus Systems.
- Laboratory manual procedures for analysis of citrus products. 2011- by John Technologies Corporation, Inc. FMC FL 33801 USA, Citrus Systems.
- Ladaniya M., 2007- **Citrus fruit biology, technology and evaluation.**, Elsevier., Amsterdam, pp. 593.
- Lagacé M., 1998- **The effect of different storage conditions on the quality of orange juice.** Master Thesis, McGill University, Montréal, Canada.
- Liu L., Fujii T., Hayakawa K., and Miyawaki O., 1998- **Prevention of initial supercooling in progressive freeze-concentration.** Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 62(12), 2467-2469.
- Marcy J.E., Graumlich T.R., Crandall P.G., and Marshall M.R., 1984- **Factors affecting storage of orange concentrate.** Journal of Food Science, 49, 1628-1629.
- Marshall M.R., Marcy J.E., Braddock R.J., 1985- **Effect of total solids level on heat inactivation of pectinesterase in orange juice.** Journal of Food Science, 50(1), 220-222.
- Merin U., and Shomer I., 1984- **Structural stability of fresh and frozen-thawed Valencia (Citrus-sinensis) orange juice.** Journal of Food Science, 49(6), 1489-1493.
- Miyawaki O., 2001- **Progressive freeze-concentration: A new method for high-quality concentration of liquid food.** Food Engineering Progress, 5(3), 190–194.

- Miyawaki O., Liu L., and Nakamura K., 1998- **Effective partition constant of solute between ice and liquid phases in progressive freeze-concentration**. Journal of Food Science, 63(5), 756-758.
- Miyawaki O., Liu L., Shirai Y., Sakashita S., Kagitani K., 2005- **Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration**. Journal of Food Engineering, 69(1), 107-113.
- Müller M., and Sekoulov I., 1992- **Waste water reuse by freeze concentration with a falling film reactor**. Water Science and Technology, 26(7-8), 1475-1482.
- Mullin J.w., 2001- **crystallization**.4<sup>st</sup> ed., Elsevier, Amsterdam, pp. 600.
- Nakagawa K., Maebashi S., and Maeda K., 2009- **Concentration of aqueous dye solution by freezing and thawing**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 87(5), 779-787.
- Nakagawa K., Nagahama H., Maebashi S., and Maeda K., 2010- **Usefulness of solute elution from frozen matrix for freeze-concentration technique**. Chemical Engineering Research and Design, 88(5-6), 718-724.
- Nazir S., and Farid M.M., 2008- **Modeling ice removal in fluidized-bed freeze concentration of apple juice**. American Institute of Chemical Engineers Journal, 54(11), 2999–3006.
- Nonthanum P., and Tansakul A., 2008- **freeze concentration of lime juice**. Journal of Science and Technology, 2, 27-37.
- Onsekizoglu P., Bahceci K.S. and Acar M.J. 2010- **Clarification and the concentration of apple juice using membrane processes: A comparative quality assessment**. Journal of Membrane Science, 352(1-2), 160-165.

- Paul P.C., 1972- **Basic scientific principles, sugars, and browning reactions, in: Food Theory and Application**. 2<sup>st</sup> ed., Wiley., New York, pp. 76.
- Petzold G., and Aguilera J.M., 2013- **centrifugal freeze concentration**. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 10, 253-258.
- Qin F., Chen X.D., Ramachandra S., and Free K., 2006- **Heat transfer and power consumption in a scraped-surface heat exchanger while freezing aqueous solutions**. Separation and Purification Technology, 48(2), 150-158.
- Qin F.G.F., Chen X.D., Premathilaka S., and Free K., 2008- **Experimental study of wash columns used for separating ice from ice- slurry**. Elsevier, 218(1-3), 223-228.
- Qin F.G.F., Premathilaka S., Chen X.D., and Free K.W., 2007- **The shaft torque change in a laboratory scraped surface heat exchanger used for making ice slurries**. Chemical Engineering, 2(6), 618-630.
- Raventós M., Hernández E., Auleda J., and Ibarz A. 2007- **Concentration of aqueous sugar solutions in a multi-plate cryoconcentrator**. Journal of Food Engineering, 79, 577–585.
- REID D.S., 1990- **Optimizing the quality of frozen foods**. Food Technology, 44(7), 78-82.
- Sánchez J., Hernández E., Auleda J.M., and Raventós M., 2011- **Freeze concentration of whey in a falling-film based pilot plant: Process and characterization**. Journal of Food Engineering, 103(2), 147-155.

- Sánchez J., Ruiz Y., Auleda J.M., Hernández E., and Raventós M., 2009- **review. Freez concentration in the fruit juices industry.** Food Science and Technology International, 15(4), 303-315.
- Sánchez J., Ruiz Y., Raventós M., Auleda J.M., Hernández E., 2010- **Progressive freeze concentration of orange juice in a pilot plant falling film.** Innovative Food Science and Emerging Technologies, 11(4), 644-651.
- Shirai Y., Sugimoto T., Hashimoto M., Nakanishi K., and Matsuno R., 1987- **Mechanism of ice growth in a batch crystallizer with an external cooler for freeze concentration.** Agricultural and Biological Chemistry, 51(9), 2359- 2366.
- Shirai Y., Wakisaka M., Miyawak O., and Sakashita S., 1998- **Conditions of producing an ice layer with high purity for freeze waste water treatment.** Journal of Food Engineering, 38(3), 297–308.
- Snart J.E, 2006- **Oranges: safe methods to store, preserve, and enjoy.** University of California, 8199.
- Thijssen H.A.C., 1986- **The economics and potentials of freeze concentration for fruit juices. In: International Federation of Fruit Juice Producers, XIX Scientific Technical Commission, Symposium Den Haag, pp. 97-103.**
- Ting S.V., and Rouseff R.L., 1986- **Citrus Fruits and their products: Analysis – technology.** 1<sup>st</sup> ed., Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 293.
- Van der Ham F., Seckler M.M., and Witkamp G.J., 2004- **Eutectic freeze crystallization in a new apparatus: the cooled disk column crystallizer.** Chemical Engineering and Processing, 43(2), 161- 167.
- Van Mil P.J.J.M., and Bouman S., 1990- **freeze concentration of dairy products.** Netherland Milk and Dairy Journal, 44(1), 21-31.

- Wakisaka M., Shirai Y., and Sakashita S., 2001- **Ice crystallization in a pilot-scale wastewater treatment system**. Chemical Engineering and Processing, 40(3), 201–208.
- Yahya N., Ismail N., Zakaria Z.Y., Ngadi N., Rahman R.A., and Jusoh M., 2017- **The Effect of Coolant Temperature and Stirrer Speed for Concentration of Sugarcane via Progressive Freeze Concentration Process**. Chemical Engineering Transactions, 56, 1147-1152.
- Yaoi M., Aadachi H., Takano K., Matsumura H., Inoue T., Mori Y., and Sasaki T., 2004- **Effects of solution stirring on protein crystal growth**. Japanese Journal of Applied Physics, 43(2), 686–688.
- Zhang Q., Sun X., Sheng Q., Chen J., Huang W., Zhan J., 2016- **Effect of suspension freeze-concentration technology on the quality of wine**. South African Journal for Enology and Viticulture, 37(1), 39-46.

المراجع الروسية:

- Пап Л., 1992– **Концентрирование вымораживанием**. Лег. И Пиш. Пром–сть, Москва, 96р.
- Чумак Н. Г., и др., 1990– **Концентрирование Фруктовых Соков вымораживанием в контактных Кристаллизаторах Барботжного типа**. Киев, Техника–сборник холод. Техн. И технология – N° 50 р– 102–105.
- Чумак Н. Г., и др., 1992– **Холодильные установки для стран степного климата**. Киев, Либедь, 220р.

cloudiness. In addition, the change in the effectiveness of the enzyme pectinesterase (PE) has also been studied. The results show that there are no significant changes in pH, titratable acidity, color and vitamin C content. However, the viscosity of the juice has decreased and its permeability has increased significantly. The effectiveness of pectinesterase has also decreased significantly with the increase of storage time.



- Temperature of the juice, where juice temperature is gradually reduced within the range ( $-1 \div -9$  °C).

The final concentration value of the juice and the percentage of concentrate loss are determined for each scenario studied, where the percentage of concentrate loss determines the purity of ice removed.

Juice concentrations up to 28 degrees Brix, 40 degrees Brix and 41 degrees Brix have been reached without mixing, with mixing at 150 rpm and with mixing at 300 rpm respectively. However, the percentage of concentrate loss has increased, under these conditions, to more than 21%. Prolonging the operating time has not led to a marked increase in juice concentration. The best operating conditions has been found to be: mixing at 150 rpm and an operating time of one hour at each temperature used. The process of freeze concentration of juice has been accompanied by an increase in the relative amount of total acids, compared to the amount of citric acid, an increase in vitamin C content and a decrease in pH.

During the 150-day freeze-storing process, the quality of the essential characteristics of the stored juice has been studied. Such characteristics include pH, titratable acidity, content of vitamin C, viscosity, color and

## **Abstract**

### **A Study of the Effect of Concentration and Storage by Freezing on the Characteristics of Domestic Orange Juice**

The factors affecting freeze concentration of domestic orange juice are studied in this research using a laboratory-scale special-purpose concentration unit designed for suspension freeze concentration. The changes of the freeze-concentrated and stored orange juice at ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) for a period of 5 months are also studied.

The designed and built laboratory-scale concentration unit includes two main sections. The first section, designated for the refrigeration machine, provides refrigeration of the juice to low temperatures by exchanging heat with a secondary refrigerant (propylene glycol) across a contact surface, whereas the second is designated for juice mixing during the concentration process, for defrosting the ice formed in the concentration drum and for the concentrated juice outlet.

The effect of the following variables is studied:

- Time of operation.
- Number of rpm for the mixing process.

**Syrian Arab republic**

**Al-Baath University**

**Faculty of Chem. & Pet. Eng.**

**Department of Food Eng.**

**A Study of the Effect of Concentration and Storage by  
Freezing on the Characteristics of Domestic Orange Juice**

This is accomplished for the Degree of Master in food  
–engineering **Food preservation and storage** –

Submitted by

Eng. Rana Younes Hamdan

Supervised by

Dr. Antoun Youssef

Dr. Ahmad sammour Al-Ibrahim

1440–2019