Determination of ascorbic acid in Navel and Valencia oranges content grown in syrian Lattakia city

Dr. Zeinab Sarem[*]
NoumaTanous[**]

(Received 2 / 12 / 2023. Accepted 29 / 1 / 2024)

□ ABSTRACT □

Vitamin C is one of the vitamins play vital roles for human health. Because human body is not able to make it, it is very necessary to get vitamin C from foods. Orange is one of the best sources of vitamin C.
However, vitamin C concentration in oranges may be affected by different factors.
The aim of this study was to determine ascorbic acid concentration in Navel and Valencia oranges grown in different areas in Lattakia city, during different stages of maturity and using two analytical methods.
The results obtained from this study showed that both of growth area and the stages of maturity had a statistically significant effect on ascorbic acid concentration in studied oranges, while the cultivation difference and the analytical method didn´t have any significant impact on its concentration.

Key words: Ascorbic acid, Navel oranges, Valencia oranges, DCPIP, HPLC, ripening stage, analytical methods, cultivar.

Copyright **:**Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

[*]**Assistant Professor, Faculty of Pharmacy, Tishreen University, Syria.**
****Postgraduate Student, Faculty of Pharmacy, Tishreen University, Syria. noma.tannous@tishreen.edu.sy**

تحديد حمض الأسكوربيك في محتوى ثمار صنفي البرتقال أبو صرة وفالنسيا المزروعين في محافظة اللاذقيّة السوريّة

د. زينب صارم*

نعمه طنوس**

(تاريخ الإيداع 2 / 12 / 2023. قبل للنشر في 29 / 1 / 2024)

□ ملخّص □

يعدّ حمض الأسكوربيك واحد من الفيتامينات التي تلعب أدواراً حيويّةً هامة لصحة الإنسان، ولأنّ البشر غير قادرين على اصطناعه في أجسادهم كان لابد من حصولهم عليه من غذائهم، حيث يعدّ البرتقال أحد أهم مصادره. أظهرت العديد من الدّراسات السّابقة أنّ تركيز حمض الأسكوربيك في البرتقال قد يتأثر بعوامل مختلفة.

يهدف هذا البحث إلى تحديد تركيز حمض الأسكوربيك في صنفين مختلفين من البرتقال هما برتقال الأبو صرة والفالنسيا المزروعين في مناطق مختلفة من محافظة اللاذقيّة، والتي قُطفت خلال مراحل مختلفة من النّضج باستخدام طريقتين تحليليّتين مختلفتين (المعايرة بثنائي كلوروفينول اندوفينول، الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء).

تُظهر النّتائج التي أفضت إليها هذه الدّراسة أنّ لكلٍّ من اختلاف منطقة النمو ومرحلة النّضج تأثيراً ذا دلالة هامة إحصائيّاً في تركيز حمض الأسكوربيك في البرتقال المدروس بينما لم يكن لاختلاف الصّنف والطريقة التحليليّة المتبعة تأثيرٌ ذو دلالة هامة إحصائيّاً على تركيزه.

الكلمات المفتاحيّة: حمض الأسكوربيك، برتقال أبو صرة، برتقال فالنسيا، ثنائي كلوروفينول اندوفينول DCPIP، الكروماتوغرافيا السّائلة عالية الأداءHPLC، الطريقة التحليليّة، مرحلة النّضج، منطقة النّمو، الصّنف.

حقوق النشر :مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

* مدرس-كلية الصيدلة-جامعة تشرين-اللّاذقية-سورية

** طالبة ماجستير-قسم الكيمياء التحليليّة والغذائيّة-كلية الصيدلة-جامعة تشرين-اللّاذقية-سورية noma.tannous@tishreen.edu.sy

مقدمة:

يعدّ حمض الأسكوربيك من حيث البنية الكيميائيّة لاكتون مكون من ست ذرات كربون يُصنع من الغلوكوز(1)، وقد اكتُشف من قبل Albert Szent-Gorgyi عام 1928م(2).

يقوم حمض الأسكوربيك بوظائف حيويّة هامة لصحة الإنسان حيث أنّه يعزز جهاز المناعة(3)، وهو ضروري أيضاً لصحة الفم والأسنان(4) والبشرة(5)، كما أنّه يعزز امتصاص الحديد(6)، ويخفض عوامل الخطورة لبعض الأمراض المزمنة كالأمراض القلبيّة الوعائيّة(7)، ويحمي أيضاً من إعتام عدسة العين(8) ومن الزهايمر(9)، وقد لُحظ أنّه يخفض معدل الوفيات ويقلل مدة البقاء في وحدة العناية المركزة عند مرضى COVID-19 (10).

يتمتع حمض الأسكوربيك بالإضافة لذلك بخواص مضادة للأكسدة(2) ويعدّ واحداً من الفيتامينات المذابة بالماء(11) والذي لا يتمكن البشر من اصطناعه في أجسامهم(2)، لذا يتوجب عليهم توفيره في نظامهم الغذائيّ.

يبلغ المقدار اليوميّ الموصى به recommended daily intake (RDI) للرجال والنّساء 45 ملغ بينما يصل إلى 55–60 ملغ بالنسبة للحوامل و80–85 ملغ بالنسبة للمرضعات(12)، حيث تعد الحمضيّات والكيوي والفليفلة والبروكلي والبازلاء والفريز من أهم المصادر الغذائيّة الغنيّة بحمض الأسكوربيك(13).

تستخدم طرائق متنوعة في تحديد تراكيز حمض الأسكوربيك في الفواكه من ضمنها: المعايرة المباشرة، الفلورة، السبيكتروفوتومتر، والطرائق الكروماتوغرافيّة(14).

يتأثر تركيز حمض الأسكوربيك في الفواكه بعوامل مختلفة(15) منها عوامل ما قبل الحصاد مثل: الصّنف(16)، التّهجين(17)، الأمطار والرّيّ(18)، الحرارة والضوء(19)، المناخ(20)، والممارسات الزّراعيّة(21)، في حين تشمل عوامل ما بعد الحصاد المؤثرة في تركيزه: وقت الحصاد (النّضج)(22)، الكدمات والأذيّات الميكانيكيّة والقطع(23)، والتخزين وطرائق المعالجة(24).

يعدّ البرتقال من أغنى المصادر بحمض الأسكوربيك وهو من أكثر الحمضيّات التي تنمو في سورية شيوعاً واستهلاكاً(25) وخاصةً في محافظة اللّاذقيّة التي تنتج حوالي 77% من الإنتاج المحليّ للبرتقال(26).

تهدف هذه الدّراسة إلى تحديد محتوى حمض الأسكوربيك في البرتقال المزروع في مناطق مختلفة من محافظة اللّاذقيّة وتقييم الاختلاف في تركيزه لصنفين مختلفين (أبو صرة وفالنسيا) خلال مراحل نضجه باتباع طريقتين تحليليّتين مختلفتين.

طرائق البحث ومواده:

❖ المواد والتجهيزات المستخدمة:

استخدمت في هذه الدّراسة مجموعة من المواد والأجهزة المتوافرة في مخابر كلية الصيدلة– جامعة تشرين ومختبرات ميديكو للصناعة الدوائيّة كما يوضح الجدول(1) والجدول(2)

الجدول(1): الأجهزة المستخدمة في الدّراسة

الجهاز	الطراز
ميزان ذو حساسية 0.0001غ	RADWAG,AS220/C/2
جهاز HPLC	Knauer
السخان الكهربائي	–

الجدول(2):المواد المستخدمة في الدّراسة

المادة	الشركة
فوسفات أحادية الصوديوم Sodium mono phosphate	Labocheme
فوسفات ثنائية الصوديوم Sodium di phosphate	Labocheme
2 ،6 ثنائي كلوروفينول اندوفينول 2,6-dichlorophenolindophenol	Fluka, Germany
حمض الفوسفور Phosphoric acid	Merck, Germany
حمض الأسكوربيك العياريّ Ascorbic acid	Fluka, Germany
ميثانول Methanol	Alfa chemical, China
ماء مقطر	مخابر كلية الصيدلة

طرائق البحث ومواده:

1) طرائق الاعتيان:

تمَّ جمع برتقال صنف أبو صرة وصنف فالنسيا من ثلاث مناطق في محافظة اللاذقية(دمسرخو، غرناطة، صنوبر جبلة) وقد تم غسل عينات البرتقالات ووزنها ثم إزالة الطبقة الخارجية البرتقالية والبيضاء ووزنها، بينما تم استخدام اللّب في تحضير العينات.

جُمع البرتقال في آب 2021(المرحلة غير الناضجة)، وفي كانون الأول 2021 ونيسان 2022(المرحلة النّاضجة)، وشباط وأيّار 2022(المرحلة شديدة النّضج) لصنفي أبو صرة وفالنسيا على التوالي.

2) طريقة المعايرة بثنائي كلوروفينول اندوفينول 2,6-Dichlorophenol indophenols DCPIP:

اتبعت طريقة Oyetade وزملائه(27)، حيث أُخذ 2-5غ من اللّب وأُضيف له 10مل من حمض الفوسفور(2.5%) وسُحق لاستخلاص حمض الأسكوربيك ثم وضع في الظلام 15 دقيقة ورُشح عبر ورق ترشيح إلى دورق معايرة حجمي ومُدد حتى 100مل بالماء المقطر.

أُخذ 10مل من المحلول وتمت معايرته باستخدام محلول ثنائي كلوروفينول اندوفينول بتركيز(0.001N) حتى ظهور اللون الورديّ.

كُررت التجربة خمس مرات وحُسب المتوسط الحسابيّ لتراكيز حمض الأسكوربيك والانحراف المعياريّ لها.

يظهر الجدولان(3) و(4) تراكيز حمض الأسكوربيك في العينات المدروسة(غير النّاضجة، النّاضجة، شديدة النّضج) لبرتقال أبو صرة وفالنسيا مقاساً بثنائي كلوروفينول اندوفينول.

3) طريقة الكروماتوغرافيا السّائلة عالية الأداء High performance liquid chromatography HPLC :

اتبعت طريقة Fatin Najwa وزملائها(28) ، حيث وزن حوالي 5−10غ من اللّب ومزج مع 15−30مل من حمض الفوسفور(3%) وسُحق لاستخلاص حمض الأسكوربيك ثم رُشح عبر ورقة ترشيح ثم عبر مرشحة ميكروية (0.45 ميكرمتر) وأُدخلت العينة في جهاز كروماتوغرافيا ذي العمود C_{18} (4.6 ×250 مم) باستخدام مزيج من ماء وميثانول 95:5 ح/ح كطور متحرك بمعدل تدفق 1.5 مل/دقيقة وكاشف UV عند طول موجة 254 نانومتر بدرجة حرارة الغرفة.

سبق ذلك تحضير سلسلة عياريّة لحمض الأسكوربيك بتراكيز مختلفة 0.01, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04, 0.05ملغ/مل) لدراسة خطية هذه الطريقة التحليليّة وحساب تركيز حمض الأسكوربيك.

الشكل (1) يظهر خطية الطريقة التحليليّة ومعادلة السلسلة العياريّة.

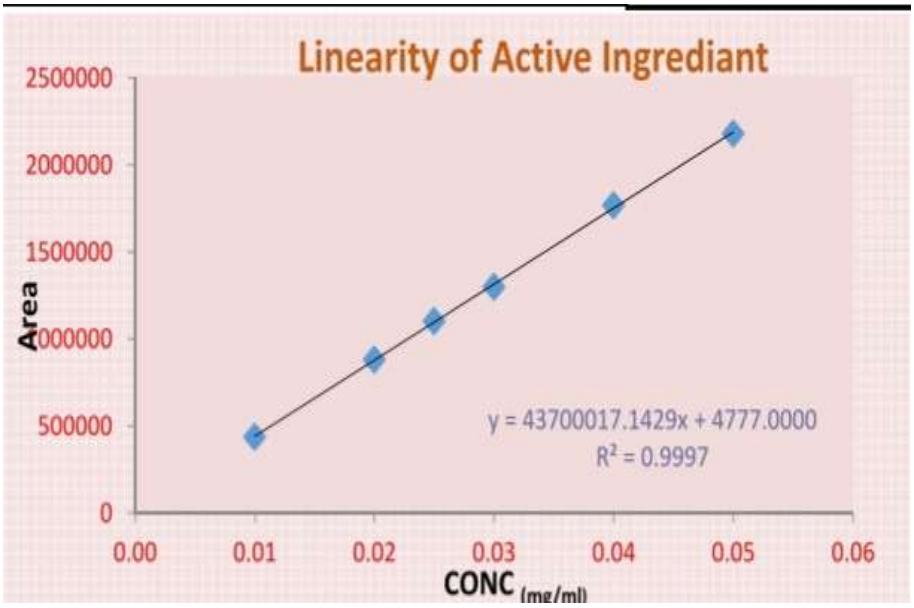
4) الدّراسة الإحصائيّة:

تمَّ حساب كلٍّ من المتوسط الحسابيّ والانحراف المعياريّ باستخدام برنامج SPSS version 19، كما تم استخدام اختباري One-way ANOVA وT-test لدراسة تأثير كلٍّ من اختلاف المنطقة ومرحلة النّضج والصّنف والطريقة التّحليليّة في تركيز حمض الأسكوربيك في البرتقال المدروس حيث تُعد النّتائج هامة إحصائيّاً مع P-value<0.05

النتائج والمناقشة:

- **دراسة الخطية لطريقة الكروماتوغرافيا السّائلة عالية الأداء:**

تم تطبيق هذه الطريقة على محاليل السلسلة العياريّة وإيجاد مساحات القمم النّاتجة عن هذه المحاليل ورسم الخط البيانيّ الناتج عنها حيث كانت المعادلة الخطية y = 43700017.1429x+4777.0000، وكانت قيمة معامل التحديد R^2 تساوي0.9997 كما في الشكل (1) .



الشكل (1) :خطية الطريقة التحليليّة

- **تحديد تركيز حمض الأسكوربيك في البرتقال المدروس:**

تم تحديد تراكيز حمض الأسكوربيك في البرتقال المدروس باستخدام طريقتي المعايرة بثنائي كلوروفينول إندوفينول والكروماتوغرافيا السّائلة عالية الأداء وقد جُمعت النتائج في الجدولين (3) و (4) مقدرةً بالملغ/100غ من البرتقال.

الجدول (3): تركيز حمض الأسكوربيك في ثمار أبو صرة مقاساً بالطريقتين التحليليّتين المستخدمتين

تراكيز حمض الأسكوربيك في ثمار أبو صرة مقدراً بالملغ/100غ من البرتقال المدروس			
المنطقة	المرحلة	DCPIP	HPLC
L1	غير ناضجة	39.085	36.402
		37.712	
		39.057	
		38.170	
		37.539	
		M=38.3126± 0.729768	
	ناضجة	49.990	47.910
		45.273	
		55.522	
		55.038	
		57.748	
		M=52.7142± 5.035267	
	شديدة النّضج	38.678	36.482
		40.031	
		44.788	
		41.22	
		40.538	
		M=41.051± 2.287380	
L2	غير ناضجة	54.060	74.104
		53.672	
		55.039	
		55.573	
		52.968	
		M=54.2624± 1.047114	
	ناضجة	64.468	66.597
		72.492	
		72.400	
		63.044	
		73.70	
		M=69.2208± 5.040170	
	شديدة النّضج	41.069	40.358
		45.413	
		42.018	
		43.912	
		45.557	
		M=43.5938± 2.007651	
		42.502	

L3	38.992	غير ناضجة	41.871
	46.044		
	35.449		
	47.859		
	M=42.1692± 5.068391		
	58.388	ناضجة	57.789
	55.780		
	61.848		
	63.921		
	63.152		
	M=60.6178± 3.435950		
	39.174	شديدة النّضج	38.495
	38.651		
	39.021		
	41.919		
	39.626		
	M=39.6782± 1.300498		

الجدول (4): تراكيز حمض الأسكوربيك في برتقال فالنسيا مقاساً بالطريقتين التحليليّتين المستخدمتين

تراكيز حمض الأسكوربيك في برتقال فالنسيا مقدراً بالملغ/100غ من البرتقال المدروس			
المنطقة	المرحلة	DCPIP	HPLC
L1	غير ناضجة	46.354	42.256
		43.148	
		47.642	
		47.634	
		44.538	
		M=45.8632± 1.979218	
	ناضجة	39.627	36.21
		41.632	
		40.133	
		37.976	
		38.604	
		M=39.5944± 1.418016	
	شديد النضج	48.869	47.087
		49.155	
		49.329	
		48.825	
		49.064	
		M=49.0484± 0.207627	
	غير ناضجة	49.065	51.171
		47.819	
		50.605	
		48.896	
		49.605	
		M=49.198± 1.019293	
		67.485	

L2	ناضجة	67.237	64.984
		66.155	
		67.095	
		67.377	
		M=67.0698± 0.532027	
	شديد النضج	63.901	62.975
		63.574	
		63.605	
		63.614	
		63.441	
		M=63.627± 0.168177	
L3	غير ناضجة	36.358	41.682
		37.991	
		37.796	
		36.063	
		36.111	
		M=36.8638± 0.949131	
	ناضجة	44.057	38.800
		43.386	
		43.932	
		42.612	
		43.669	
		M=43.5312± 0.574915	
	شديد النضج	56.877	54.460
		57.128	
		56.158	
		56.876	
		56.614	
		M=56.7306± 0.368092	

- **دراسة تأثير الطريقة التحليليّة المتبعة في تركيز حمض الأسكوربيك في العينات المدروسة:**

تمت مقارنة تراكيز حمض الأسكوربيك في الثمار المدروسة عند دراستها بطريقة المعايرة بثنائي كلوروفينول إندوفينول بالتراكيز التي تم الحصول عليها عند استخدام طريقة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء.

حيث تراوحت تراكيز حمض الأسكوربيك في الثمار المدروسة بطريقة المعايرة بثنائي كلوروفينول اندوفينول لصنفي الأبو صرة والفالنسيا (35.449-73.7ملغ/100غ) و(36.063-67.485ملغ/100غ) على التوالي، بينما تراوحت هذه التراكيز عند استخدام طريقة الكروماتوغرافيا السّائلة عالية الأداء في صنفي الأبو صرة والفالنسيا (36.402–74.104ملغ/100غ) و(36.21–64.984ملغ/100غ) على التوالي، ولم يكن الفرق في تأثير الطريقة التحليليّة على تراكيز حمض الأسكوربيك في ثمار أبو صرة ($p=0.07$) وفالنسيا ($p=0.919$) ذا دلالة هامة إحصائيّاً يُعزى الارتفاع الملحوظ في قيم التراكيز التي تم الحصول عليها عند المعايرةDCPIP إلى الأخطاء الشّخصيّة حيث أنّ هذه الطريقة تعتمد على لحظ ظهور اللّون الورديّ، بينما تعدّ طريقة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء أكثر دقة وحساسيّة(29).

توجد دراسات عدة حددت تراكيز حمض الأسكوربيك في البرتقال باتباع طرائق تحليليّة مختلفة وقد قارنت بعض الدراسات بين هذه الطرائق في تقدير المحتوى، حيث وجد Abeysuriya Hashini وزملاؤه أنّ تركيز حمض الأسكوربيك في برتقال أبو صرة كان 43.9ملغ/100غ عند المعايرة DCPIP (30)، بينما كان التركيز 24.45ملغ/100غ حسب Cerasela Elena Gird وزملائه عند استخدام HPLC (31) .

أوضحت A Azrina و Fatin R Najwa عند تحديد تركيز حمض الأسكوربيك في ثمار البرتقال أنّ هذا التركيز بلغ 43.611ملغ/100غ عند استخدام HPLC، بينما بلغ 58.304ملغ/100غ عند استخدام DCPIP (28)

أظهرت الدّراسة التي نشرها K. G Masamba و M Nguyen لتحديد تركيز حمض الأسكوربيك في ثمار فالنسيا باتباع طريقة HPLC أنّ تراكيزه تراوحت بين 43.4-51.8ملغ/100غ(32).

لُحظ أنّه لم يكن هناك فرق هام إحصائيّاً بين تراكيز حمض الأسكوربيك عند استخدام الطريقتين التحليليتيّن المذكورتين أعلاه، لذلك تمّ الاعتماد على النّتائج التي تمّ الحصول عليها بطريقة الDCPIP فقط لمقارنة تأثير العوامل المدروسة في تراكيز حمض الأسكوربيك.

- **دراسة تأثير مرحلة النّضج في تركيز حمض الأسكوربيك في البرتقال المدروس:**

تبين بعد إجراء الدّراسة الإحصائيّة للعينات المدروسة أنّ لاختلاف مرحلة النضج تأثير ذو دلالة هامة إحصائيّاً في تراكيز حمض الأسكوربيك في برتقال صنف أبو صرة حيث كانت قيمة000= sig .

لُحظ أنّ تراكيز حمض الأسكوربيك في الثمار غير النّاضجة من صنف أبو صرة المزروعة في المنطقة الأولى الخاضعة للدراسة عند تطبيق طريقة المعايرة DCPIP بلغ38.31ملغ/100غ، ليزداد هذا التركيز في مرحلة النضج بمقدار 38% ليصبح 52.71ملغ/100غ وبفرق هام إحصائيّاً بين التراكيز في المرحلتين غير النّاضجة والنّاضجة(P=0.000)، ليعود فينخفض تركيز حمض الأسكوربيك بمقدار 22% ليصبح 41.05ملغ/100غ في المرحلة شديدة النّضج وبفرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين النّاضجة وشديدة النّضج(p=0.000)، في حين لم يظهر فرق هام إحصائيّاً بين التراكيز في الثمار غير النّاضجة والثمار شديدة النّضج(p=0.399).

لُحظ أيضاً أنَّ تركيز حمض الأسكوربيك في الثّمار غير النّاضجة التي زرعت في المنطقة الثانية عند قياسها باستخدامDCPIP سجل 54.26ملغ/100غ، حيث ازداد هذا التركيز عند وصولها لمرحلة النضج بمقدار 28% ليُصبح 69.22ملغ/100غ وبفرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين غير النّاضجة والنّاضجة (p=0.000)، ليعود فينخفض هذا التركيز بمقدار 37% فيصبح 43.59ملغ/100غ في الثمار شديدة النّضج وبفرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين النّاضجة والشديدة النّضج(p=0.000)، وقد ظهر فرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين غير النّاضجة والشديدة النّضج(p=0.001).

تبين إضافةً لذلك أنَّ تركيز حمض الأسكوربيك في الثمار غير النّاضجة لصنف أبو صرة المزروعة في المنطقة الثالثة الخاضعة للدراسة عند معايرته بطريقة DCPIP بلغت 42.17ملغ/100غ وقد ازداد هذا التركيز بمقدار 44% عند النّضج التام فأصبح 60.62ملغ/100غ بفرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين غير النّاضجة والنّاضجة(p=0.000)، ليعود فينخفض بمقدار 35% فيُصبح 39.68ملغ/100غ في الثمار شديدة النّضج بفرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين النّاضجة والشديدة النّضج(P=0.000)، في حين لم يظهر فرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين غير النّاضجة وشديدة النّضج(P=0.538).

يوضح الجدول (5) تغير تركيز حمض الأسكوربيك خلال مراحل النّضج في برتقال أبو صرة

الجدول (5): تغيرات تراكيز حمض الأسكوربيك خلال مراحل نضج برتقال أبو صرة

المرحلة	المنطقة الأولى	المنطقة الثانية	المنطقة الثالثة
من المرحلة غير النّاضجة إلى المرحلة النّاضجة	%38 ↑	%28 ↑	%44 ↑
من المرحلة النّاضجة إلى المرحلة شديدة النّضج	%22 ↓	%37 ↓	%35 ↓

يُستنتج مما سبق أنّ الثمار النّاضجة من برتقال أبو صرة تحتوي على التركيز الأعلى من حمض الأسكوربيك عند مقارنتها بكلٍّ من الثمار غير النّاضجة والثمار شديدة النّضج.

أظهرت الدّراسة التي أجرتهاGlori Mbogo وزملاؤها عام2010م في تنزانيا على ثمار صنف أبو صرة، أنّ تركيز حمض الأسكوربيك يكون مرتفعاً في ثمار المرحلة النّاضجة، بينما ينخفض هذا التركيز في كلٍّ من المرحلتين المبكرة والمتأخرة من النّضج(33).

بيّن Zubia Masood وزملاؤه عام 2015م أنّ تركيز حمض الأسكوربيك كان مرتفعاً في المرحلة المبكرة من نضج برتقال أبو صرة المزروع في باكستان (56.35ملغ/100غ)، بينما انخفض هذا التركيز في المرحلة المتوسطة (46.5ملغ/100غ) ثم أصبح مرتفعاً ثانيةً في المرحلة المتأخرة من النّضج (49.55ملغ/100غ) وهذا يخالف نتائج الدّراسة الحالية(34).

يمكن أن تُعزى زيادة محتوى حمض الأسكوربيك في مرحلة النضج إلى تضخم الخلايا المصحوب بتراكم الكربوهيدرات والماء ومكونات أخرى والذي يحدث نتيجة النّضج، مما يحرض تشكل المزيد من حمض الأسكوربيك(22).

يمكن أن يُعزى أيضاً الانخفاض في التركيز بعد النّضج إلى أنّ الخلية النّاضجة تمتص كميات كبيرة من الأوكسجين نتيجة زيادة معدل التّنفس والتّي تمثل التغير الفيزيولوجيّ المميز للثمار ذات عمر الذروة، مما يؤدي إلى استهلاك حمض الأسكوربيك(35).

أظهرت هذه الدراسة أنّ تركيز حمض الأسكوربيك في الثمار غير النّاضجة لصنف فالنسيا المزروعة في المنطقة الأولى الخاضعة للدّراسة المقاسة بطريقةDCPIP 45.86ملغ/100غ قد انخفض بمقدار 14% فأصبح 39.59ملغ/100غ في الثمار النّاضجة وبفرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين غير النّاضجة والنّاضجة (p=0.000)، ليزداد بمقدار24% في الثمار شديدة النضج فيُصبح 49.05ملغ/100غ وبفرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين النّاضجة وشديدة النّضج (p=0.000)، وقد ظهر أيضاً فرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين غير النّاضجة وشديدة النّضج (p=0.022).

أظهرت الدراسة أنّ تركيز حمض الأسكوربيك في الثمار غير النّاضجة لصنف فالنسيا المزروعة في المنطقة الثانية الخاضعة للدراسة بلغ 49.2ملغ/100غ وقد ازداد بمقدار 36% فأصبح 67.07ملغ/100غ في الثمار النّاضجة وبفرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين غير النّاضجة والنّاضجة (p=0.000)، ثم انخفض بمقدار 5% فأصبح 63.63ملغ/100غ في الثمار شديدة النّضج وبفرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين الناضجة والشديدة النضج (p=0.000)، كما ظهر فرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين غير الناضجة وشديدة النضج (p=0.000).

تبين إضافةً إلى ذلك أنّ تركيز حمض الأسكوربيك في الثمار غير النّاضجة لصنف فالنسيا المزروعة في المنطقة الثالثة الخاضعة للدراسة بلغ 36.86ملغ/100غ وقد ازداد بمقدار 18% فأصبح 43.53ملغ/100غ في الثمار النّاضجة وبفرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين غير النّاضجة والنّاضجة (p=0.000)، ثم ارتفع مجدداً بمقدار 30% فأصبح 56.73ملغ/100غ في المرحلة شديدة النّضج بفرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين النّاضجة والشديدة النّضج (p=0.000)، كما ظهر فرق هام إحصائيّاً بين المرحلتين غير النّاضجة والشديدة النّضج (p=0.000).

تبيّن عند إجراء الدّراسة الإحصائيّة على تراكيز حمض الأسكوربيك في صنف فالنسيا أنّ لاختلاف مرحلة النّضج تأثيراً ذا دلالة هامة إحصائيّاً حيث كانت قيمة sig=0.001.

لُحظ عند إجراء multiple comparison بين مراحل النضج أنّه يوجد فرق هام بين التركيز في ثمار المرحلة غير النّاضجة وثمار المرحلة شديدة النضج (p=0.001)، في حين لم يظهر فرق هام بين المرحلتين غير الناضجة والناضجة (p=0.147)، أو بين المرحلتين النّاضجة وشديدة النّضج (p=0.121).

يوضح الجدول (6) تغيرات تركيز حمض الأسكوربيك في ثمار فالنسيا خلال مراحل النّضج في المناطق الثلاث المدروسة.

الجدول (6): تغيرات حمض الأسكوربيك في ثمار فالنسيا خلال مراحل النّضج المختلفة

المرحلة	المنطقة الأولى	المنطقة الثانية	المنطقة الثالثة
من المرحلة غير النّاضجة إلى المرحلة النّاضجة	%14 ↓	%36 ↑	%18 ↑
من المرحلة النّاضجة إلى المرحلة شديدة النّضج	%24 ↑	%5 ↓	%30 ↑

يُلحظ مما سبق أنّ تراكيز حمض الأسكوربيك في ثمار فالنسيا العائدة للمنطقة الأولى انخفض عند النّضج التام وارتفع في المرحلة شديدة النّضج، في حين أنّ ثمار فالنسيا من المنطقة الثانية ارتفع التركيز فيها عند النّضج ثم انخفض في الثمار شديدة النّضج، بينما ارتفع التركيز في ثمار المنطقة الثالثة عند النّضج ثم ارتفع أيضاً عند بلوغها المرحلة شديدة النّضج.

تُظهر الدّراسة التي أجراها Zamantha Escobed0-Avellanda وزملاؤه عام 2014م في المكسيك أنّ الثمار النّاضجة من برتقال فالنسيا تحوي تركيزاً أقل من حمض الأسكوربيك(28.7 ملغ\100غ) مقارنةً بالثمار غير النّاضجة (39.9ملغ\100غ) وهذا يتوافق مع ما توصل إليه البحث الحالي في ثمار فالنسيا المزروعة في المنطقة الأولى في حين أنّه يخالف ما تمّ التوصل إليه من نتائج في ثمار فالنسيا العائدة للمنطقتين الثانية والثالثة(36).

يُحتمل أن يعود سبب زيادة محتوى حمض الأسكوربيك في ثمار فالنسيا بعد تمام نضجها في المنطقتين الأولى والثالثة في الدراسة الحاليّة إلى عوامل مختلفة منها انخفاض كمية الأمطار(37) أو إلى زيادة الإشعاع الشّمسيّ خلال نمو الفواكه(38).

- **دراسة تأثير منطقة النمو في تراكيز حمض الأسكوربيك في البرتقال المدروس:**

لُحظ عند مقارنة تراكيز حمض الأسكوربيك في ثمار برتقال أبو صرة المزروعة في المناطق الثلاث المختلفة أنه يوجد فرق هام إحصائيّاً في هذا التركيز بين المنطقتين الأولى(44.03ملغ/100غ) والثانية (55.69ملغ/100غ) وقد كان هذا الفرق(p=0.006)، في حين لم يظهر فرق بين تراكيز حمض الأسكوربيك في الثمار المزروعة في المنطقتين الثانية والثالثة (47.49ملغ/100غ) فقد كانت قيمة (p=0.065)، أو بين المنطقتين الأولى والثالثة في ثمار صنف أبو صرة الخاضعة للدراسة حيث كانت قيمة (p=0.595).

تبين في صنف فالنسيا أنّه يوجد فرق هام إحصائيّاً في تراكيز حمض الأسكوربيك في الثمار المزروعة في المنطقتين الأولى (44.84ملغ/100غ) والثانية (59.96ملغ/100غ) وقد كانت قيمة (p=0.000)، وبين المنطقتين الثانية والثالثة (45.7ملغ/100غ) حيث كانت قيمة (p=0.000)، في حين لم يظهر فرق هام إحصائيّاً بين تراكيز حمض الأسكوربيك في ثمار فالنسيا المزروعة في المنطقتين الأولى والثالثة فقد بلغت قيمة (p=0.941).

درسEgbekun.M.K &Otiri.A.O تأثير اختلاف المنطقة في محتوى حمض الأسكوربيك في البرتقال في نيجيريا وقد لحظ الباحثان أنّ ثمار إحدى المناطق المشمولة بدراستهم أبدت ارتفاعاً ملحوظاً في محتوى حمض الأسكوربيك بالمقارنة مع مثيلاتها في المنطقتين الباقيتين الخاضعتين للدّراسة، وقد أرجعا هذا الاختلاف إلى ظروف التربة والممارسات الزراعيّة والظروف المناخية كاختلاف درجة الحرارة والرّطوبة بين المناطق(22).

يُحتمل أن يعود الاختلاف في تراكيز حمض الأسكوربيك بين ثمار المناطق المختلفة إلى اختلاف العوامل البيئيّة (39) إذ إنّ العوامل البيئيّة للموقع (التربة والمناخ والأمطار..) هامة جداً خلال نضج المحاصيل حيث تؤثر في عمليات التّركيب الضّوئيّ والنّتح والاستقلاب وهي عوامل مؤثرة في الجودة الدّاخليّة والخارجيّة للفاكهة ومحتواها من العناصر الغذائية(20).

- **دراسة تأثير اختلاف الصّنف المحلي في حمض الأسكوربيك في الثمار المدروسة:**

تمّ في هذه الدّراسة مقارنة تراكيز حمض الأسكوربيك في صنفي البرتقال (أبو صرة وفالنسيا) اللّذين ينتميان إلى عائلة *citrus sinensis* .

تراوحت تراكيز حمض الأسكوربيك مقاساً بطريقة المعايرةDCPIP في البرتقال الذي تمّ اعتيانه من ثلاث مناطق مختلفة في محافظة اللّاذقية خلال مراحل النّضج تراوح ما بين (35.45–73.70ملغ/100غ) لصنف أبو صرة، وبين (36.06–67.49ملغ/100غ) لصنف فالنسيا، ولم يكن هناك تأثير ذو دلالة هامة إحصائيّاً لاختلاف الصّنف في تركيز حمض الأسكوربيك (p=0.614).

أظهرت دراسة Julia Esch وزملاؤها أنّ تركيز حمض الأسكوربيك في صنفي أبو صرة وفالنسيا المزروعين في كندا بلغ 27.4ملغ/100غ و26.2ملغ/100غ على التوالي(40).

لحظ بالمقابل Larissa Akemi Ywassaki وSolange Guidolin Canniatti-Brazaca أنّ تركيز حمض الأسكوربيك في برتقال أبو صرة المزروع في البرازيل وصل إلى 68.21ملغ/100غ وهو أعلى منه في برتقال فالنسيا الذي بلغ 40.59ملغ/100غ(41).

يُستخلص مما سبق أنّ الاختلاف في الجودة بين الأصناف المختلفة للفاكهة نفسها تحكمها الاختلافات الجينيّة مما يؤثر على الاختلاف في نوع أو نشاط الأنزيمات والاستقلاب بين الأصناف المختلفة وهذا الاختلاف يقود إلى تغير

التّمثيل الغذائيّ للغلوكوز الذي يُعدّ الطّليعة الأوليّة لحمض الأسكوربيك مما يفسر اختلاف محتوى حمض الأسكوربيك بين صنف وآخر(42).

الاستنتاجات والتوصيات

- ❖ لا يوجد اختلاف هام إحصائيّاً بين طريقة DCPIP وطريقة HPLC في تقدير محتوى حمض الأسكوربيك فمن الممكن اللجوء إلى طريقة DCPIP الأقل كلفة والأكثر سهولة لتحديده.
- ❖ كلٌّ من اختلاف مرحلة النضج ومنطقة النمو تؤثر في تراكيز حمض الأسكوربيك تأثيراً هام إحصائيّاً.
- ❖ تميزت المرحلة الناضجة لصنف أبو صرة بمحتوى عالٍ من حمض الأسكوربيك مقارنة بثمار هذا الصنف في المرحلتين غير الناضجة وشديدة النضج.
- ❖ تميزت المرحلة شديدة النضج لصنف فالنسيا بمحتوى من حمض الأسكوربيك أعلى منه في مثيلاتها في المرحلتين غير الناضجة والناضجة.
- ❖ تفوقت المنطقة الثانية (غرناطة) في الدراسة الحالية بمحتوى مرتفع لحمض الأسكوربيك في ثمارها لكلا الصنفين المدروسين.
- ❖ لم تجد الدراسة الحالية فرق هام إحصائيّاً في محتوى حمض الأسكوربيك بين صنفي البرتقال المدروسين.

الخاتمة:

يعد حمض الأسكوربيك فيتامیناً هاماً لما له من أدوار حيويّة مفيدة لصحة الإنسان، ومن أجل الحصول على الحاجة اليوميّة منه يجب استهلاك الفواكه والخضراوات التي تعتبر مصادر غنيّة به، إلّا أنّ تركيزه في هذه المصادر يتأثر بعوامل متعددة.

يُحتمل أن يؤدي تحديد وتقييم هذه العوامل(الطريقة التحليليّة المتبعة، مرحلة النضج، اختلاف منطقة النمو، اختلاف الصنف) بدرجة فعّالة إلى تفسير سبب زيادة محتوى حمض الأسكوربيك مما يساعد في إنتاج ثمار أفضل من حيث الجودة.

Reference

1. Ofoedu CE, Iwouno JO, Ofoedu EO, Ogueke CC, Igwe VS, Agunwah IM, et al. Revisiting food-sourced vitamins for consumer diet and health needs: a perspective review, from vitamin classification, metabolic functions, absorption, utilization, to balancing nutritional requirements. PeerJ. 2021 Sep 1;9:e11940.
2. Kaźmierczak-Barańska J, Boguszewska K, Adamus-Grabicka A, Karwowski BT. Two faces of vitamin C—antioxidative and pro-oxidative agent. Nutrients. 2020;12(5):1501.
3. Carr AC, Maggini S. Vitamin C and Immune Function. Nutrients. 2017 Nov;9(11):1211.
4. Gossweiler AG, Martinez-Mier EA. Vitamins and oral health. The Impact of Nutrition and Diet on Oral Health. 2020;28:59–67.
5. Pullar JM, Carr AC, Vissers MCM. The Roles of Vitamin C in Skin Health. Nutrients. 2017 Aug;9(8):866.

6. Li N, Zhao G, Wu W, Zhang M, Liu W, Chen Q, et al. The Efficacy and Safety of Vitamin C for Iron Supplementation in Adult Patients With Iron Deficiency Anemia: A Randomized Clinical Trial | Hematology | JAMA Network Open | JAMA Network [Internet]. 2020 [cited 2023 Feb 16]. Available from: https://jamanetwork.com/journals/jamanetworkopen/article-abstract/2772395
7. Moser MA, Chun OK. Vitamin C and Heart Health: A Review Based on Findings from Epidemiologic Studies. International Journal of Molecular Sciences. 2016 Aug;17(8):1328.
8. Lim JC, Caballero Arredondo M, Braakhuis AJ, Donaldson PJ. Vitamin C and the Lens: New Insights into Delaying the Onset of Cataract. Nutrients. 2020 Oct;12(10):3142.
9. Mielech A, Puścion-Jakubik A, Markiewicz-Żukowska R, Socha K. Vitamins in Alzheimer's Disease—Review of the Latest Reports. Nutrients. 2020 Nov;12(11):3458.
10. Miranda-Massari JR, González MJ, Marcial-Vega VA, Soler JD. A possible role for ascorbic acid in COVID-19. Journal of Restorative Medicine. 2020;10(1).
11. Zhao X, Zhang M, Li C, Jiang X, Su Y, Zhang Y. Benefits of Vitamins in the Treatment of Parkinson's Disease. Oxidative Medicine and Cellular Longevity. 2019 Feb 20;2019:e9426867.
12. Devaki SJ, Raveendran RL. Vitamin C: sources, functions, sensing and analysis. In: Vitamin C. IntechOpen; 2017.
13. Porto ISA, Santos Neto JH, dos Santos LO, Gomes AA, Ferreira SLC. Determination of ascorbic acid in natural fruit juices using digital image colorimetry. Microchemical Journal. 2019 Sep 1;149:104031.
14. Kesti K. Overview of Vitamin C Analysis Method during 2000-2020. International Journal of Research Publication and Reviews. 2021;2(1):635–48.
15. Lee SK, Kader AA. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. Postharvest Biology and Technology. 2000 Nov 1;20(3):207–20.
16. SILVA AFD, SILVA B, SOUSA ASBD, FIGUEIREDO V, DE AQUINO M, MENDONÇA R, et al. Quality, bioactive compounds and antioxidant activity during maturation of oranges produced in the borborema territory. Revista Caatinga. 2019;32:526–36.
17. Hifny HA, Fahmy MA, Bagdady GA, Abdrabboh GA, Hamdy AE. Effect of nitrogen fertilization added at various phenological stages on growth, yield and fruit quality of valencia orange trees. Nature and Science. 2013;11(12):220–9.
18. Panigrahi P, Sharma RK, Hasan M, Parihar SS. Deficit irrigation scheduling and yield prediction of 'Kinnow'mandarin (Citrus reticulate Blanco) in a semiarid region. Agricultural Water Management. 2014;140:48–60.
19. Xanthakis E, Gogou E, Taoukis P, Ahrné L. Effect of microwave assisted blanching on the ascorbic acid oxidase inactivation and vitamin C degradation in frozen mangoes. Innovative Food Science & Emerging Technologies. 2018 Aug 1;48:248–57.
20. Fischer G, Melgarejo LM, Cutler J, Fischer G, Melgarejo LM, Cutler J. Pre-harvest factors that influence the quality of passion fruit: A review. Agronomía Colombiana. 2018 Dec;36(3):217–26.
21. Makhoul G, Ali A, Jubeili Y. Effect of some chemical treatment on fruit quality of Washington Navel orange trees and fruits ability to storage. Tishreen University Journal-Biological Sciences Series. 2013;35(6).
22. Egbekun MK, Otiri AO. Changes in ascorbic acid contents in oranges and cashew apples with maturity. Ecology of food and nutrition. 2010;38(3):275–84.

23. Sun Y, Pessane I, Pan L, Wang X. Hyperspectral characteristics of bruised tomatoes as affected by drop height and fruit size. Lwt. 2021;141:110863.
24. Zheng H, Lu H. Effect of microwave pretreatment on the kinetics of ascorbic acid degradation and peroxidase inactivation in different parts of green asparagus (Asparagus officinalis L.) during water blanching. Food Chemistry. 2011 Oct 15;128(4):1087–93.
25. Haidar M. A study of citamin C ,total soluble solids and Acidity in common citrus fruits in the Syrian Coast. Tishreen University Journal-Biological Sciences Series. 2004;26(1).
26. Ghadeer B, Al-Shawa S. The requirements and constraints of Syrian citrus marketting. Tishreen University Journal-Economic and Legal Sciences Series. 2018;40(3).
27. Oyetade OA, Oyeleke GO, Adegoke BM, Akintunde AO. Stability studies on ascorbic acid (vitamin C) from different sources. Journal of Applied Chemistry. 2012;2(4):20–4.
28. Najwa FR, Azrina A. Comparison of vitamin C content in citrus fruits by titration and high performance liquid chromatography (HPLC) methods. International Food Research Journal. 2017;24(2):726.
29. Gil-Izquierdo A, Gil MI, Conesa MA, Ferreres F. The effect of storage temperatures on vitamin C and phenolics content of artichoke (Cynara scolymus L.) heads. Innovative Food Science & Emerging Technologies. 2001;2(3):199–202.
30. Abeysuriya HI, Bulugahapitiya VP, Loku Pulukkuttige J. Total vitamin C, ascorbic acid, dehydroascorbic acid, antioxidant properties, and iron content of underutilized and commonly consumed fruits in Sri Lanka. International Journal of Food Science. 2020;2020.
31. Gird CE, Nencu I, DUŢU LE, POPESCU L, Costea T, Neagu AF. HPLC evaluation of the ascorbic acid content of romanian fruits and vegetables from retail markets. system. 2018;11:25.
32. Masamba KG, Nguyen M. Determination and comparison of vitamin C, calcium and potassium in four selected conventionally and organically grown fruits and vegetables. African Journal of Biotechnology [Internet]. 2008 [cited 2023 Feb 21];7(16). Available from: https://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/59201
33. Mbogo G, Mubofu E, Othman C. https://www.ajol.info/index.php/ajb/index. 2010 [cited 2023 Feb 21]. Post harvest changes in physico-chemical properties and levels of some inorganic elements in off vine ripened orange (Citrus sinensis) fruits cv (Navel and Valencia) of Tanzania | African Journal of Biotechnology. Available from: https://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/78369
34. Masood Z, Riaz M, Zamir T, Rashid N, Jamil N, Rizwan S, et al. Comparative study of nutritional quality of orange (Citrus sinensis) at different maturity stages in relation to significance for human health. Am Eur J Toxicol Sci. 2015;7:209–13.
35. Mansour R. Determination of nutritional composition in citrus fruits (C. aurantium) during maturity. Nutrition & Food Science. 2019;49(2):299–317.
36. Escobedo-Avellaneda Z, Gutiérrez-Uribe J, Valdez-Fragoso A, Torres JA, Welti-Chanes J. Phytochemicals and antioxidant activity of juice, flavedo, albedo and comminuted orange. Journal of Functional Foods. 2014;6:470–81.
37. Navarro JM, Pérez-Pérez JG, Romero P, Botía P. Analysis of the changes in quality in mandarin fruit, produced by deficit irrigation treatments. Food Chemistry. 2010 Apr 15;119(4):1591–6.

38. Darwish Y. Effect of radiation variation on dry material and vitamin C in tomato fruits in plastic green houses. Tishreen University Journal-Biological Sciences Series. 2017;39(5).
39. Contreras-Calderón J, Calderón-Jaimes L, Guerra-Hernández E, García-Villanova B. Antioxidant capacity, phenolic content and vitamin C in pulp, peel and seed from 24 exotic fruits from Colombia. Food Research International. 2011 Aug 1;44(7):2047–53.
40. Esch JR, Friend JR, Kariuki JK. Determination of the vitamin C content of conventionally and organically grown fruits by cyclic voltammetry. International Journal of Electrochemical Science. 2010;5(1):1464.
41. Ywassaki LA, Canniatti-Brazaca SG. Ascorbic acid and pectin in different sizes and parts of citric fruits. Food Science and Technology. 2011;31:319–26.
42. Yahia EM, Gardea-Béjar A, de Jesús Ornelas-Paz J, Maya-Meraz IO, Rodríguez-Roque MJ, Rios-Velasco C, et al. Preharvest factors affecting postharvest quality. In: Postharvest technology of perishable horticultural commodities. Elsevier; 2019. p. 99–128.