دراسة تغيُّر التركيب الكيميائي في عصير حبوب صنفين من أصناف الرمان السوري خلال مراحل نضج الثمرة

رهف الحلبي[1] و إيمان البكري[2] وملك الجبة[3]

تاريخ الإيداع 2013/07/03
قبل للنشر في 2013/12/22

الملّخص

تعزى الفوائد الصحية الكبيرة للرمان لمحتواه العالي من مركبات متعدد الفينول، تتأثر تراكيز هذه المركبات بعوامل عدة كصنف الرمان والظروف البيئية ومرحلة النضج للثمرة. دُرسَ تغير التركيب الكيميائي في عصير حبوب صنفين من أصناف الرمان السوري("لفان الحصن" رمزنا له (AH) و"حلو عربين" رمزنا له (AE) خلال مراحل النضج في عصير الرمان المستخلص من الحبوب من عمر 30 يوماً إلى 150 يوماً للثمرة بمعدل قطفة كل 20 يوماً.

كانت أعلى نسبة من الحبوب والعصير وأدنى نسبة من القشور في عمر 150 يوماً للثمرة. تزايد تركيز السكريات الكلية خلال مراحل النمو في كل من الصنفين في حين انخفضت مستويات الحموضة القابلة للمعايرة والمحتوى الكلي للفينولات خلال نضج الثمار في كل من الصنفين. تميّز الصنف اللفان (AH)باحتوائه على تراكيز أعلى من الفينولات.

تبيّن أن التركيز الأعلى من عنصري الحديد والبوتاسيوم في عمر 150 يوماً للثمرة، في حين لوحظ التركيز الأعلى للمغنزيوم في عمر 30 يوماً وللكالسيوم في عمر 50 يوماً للثمرة؛ وذلك في كل من الصنفين، كما سجل التركيز الأعلى من السكريات الكلية (149600 mg/L) في الصنف AE في عمر 150 يوماً للثمرة. في حين سجل التركيز الأعلى من المركبات الفينولية الكلية (2457.8 mg GE/L) في الصنف AH في عمر 30 يوماً للثمرة.

توفر هذه النتائج معلومات مهمة عن التغيرات في الخصائص الكيميائية لثمارصنفين من الرمان في أثناء النضج، وهو أمر مفيد جدا لتحديد جودة الثمار فضلاً عن تحديد الوقت الأمثل لاستخلاص مركبات فينولية معينة لدراسات أخرى.

الكلمات المفتاحية: عصير رمان، سكريات كلية، فينولات كلية، بروتينات، معادن، نضج.

[1] طالبة ماجستير، [2] الأستاذ المشرف، [3] الأستاذ المشرف المشارك، قسم الكيمياء، كلية العلوم، امعة دمشق، سورية.

Changes In Chemical Constituents In Arils Juice Of Two Syrian Pomegranate Accessions During Fruit Maturation

R. Al-Halabi[(1)], I. Bakri[(2)] and M. Al-Joubbeh[(3)]

Received 03/07/2013
Accepted 22/12/2013

ABSTRACT

The important health benefits of pomegranate fruit is Attributable to its high concentration of polyphenolic compounds. This compounds concentration is likely to be affected by cultivar, environment and development stage of fruits.

In this study, some physic-chemical characteristics along with minerals (K, Ca, Mg, and Fe) were determined in fruit during maturation stages every 20 day from 30 to 150 day-old fruit of two pomegranate accessions 'Helo Erbin'(AE) and 'Lafan Al-Hesn' (AH) grown in Syria. The highest percentage of aril and juice and lowest percentage of peel were observed in 150-day-old fruit. A significant increase in concentrations of total sugars was recorded during both accession fruit ripening. While the levels of titrable acidity, total phenolics, declined significantly during fruit ripening in both accessions. The highest concentration of iron and potassium observed in 150 day-old fruit, in 30 day-old fruit for magnesium, and in 50 day-old fruit for calcium concentration.

The highest concentration of total sugar (149600 mg/L) noticed in 150 day-old fruit in AE accession which has a sweet taste and strong red aril colour. While the highest concentration of total phenolics(2457.8 mg GE/L) was recorded in 30 day-old fruit in AH accession .The results provide important information on the changes in chemical properties of pomegranate fruit during ripening, which is very useful for determination of the fruit quality.

Key words: Pomegranate arils juice, Total sugars, Total phenolics, proteins, Minerals, Maturation.

[(1)] MSC., Student, [(2)]Superviser, [(3)] Associated Superviser, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

المقدمة

تَدعمُ الدراسات الحديثة الأهمية التاريخية والفوائد الصحية لثمرة الرمان كفاكهة طبية، إذْ تشير البحوث إلى احتواء هذه الثمرة على مركبات مضادة للميكروبات والفيروسات ومقاومة لمرض السرطان [1]. تُبيّنُ الدراسات البيولوجية الحديثة أنَّ عَصيرَ الرمانِ يؤدي دوراً مهماً في مكافحة تصلب الشرايين عن طريق خفض أكسدة البروتين الشحمي منخفض الكثافة (LDL) [2]، ويعود ذلك إلى ارتفاع النشاط المضاد للأكسدة لثمرة الرمان لاحتوائها على مركبات متعددات الفينول (polyphenols) [3].

تؤثر التغيرات الكيميائية التي تحدث خلال مراحل نضج ثمرة الرمان في القيمة الغذائية والخصائص الصحية لهذه الثمرة، كما أنَّ قطف الثمار بشكل مبكر يمكنُ أنْ يؤثر في الخواص الحسية للثمرة كالنكهة واللون، وقطفها بشكل متأخر يُؤدي إلى تدهور مدة صلاحية الثمرة وضعف مقاومتها للأمراض[1]، وفي نسبة السكريات الكلية ، إذْ بينت دراسة أجريت على صنف رمان إيراني تزايدت نسبة السكريات الكلية خلال النضج من عمر 20 حتى 140 يوماً للثمرة بنسبة 241% [4]، كما يتأثّرُ تركيزُ مركبات الفينول أيضاً في عصير الرمان بعدَّة عوامل كطريقة استخراج العصير من الثمرة وصنف الثمرة ومرحلة نضجها [5]. تشير الدراساتُ السابقةَ أن محتوى الفينولات الكلية في عصير حبوب الرمان ينخفض بشكل عام في أغلب الأصناف المدروسة إذْ وجد [6] أن تركيز الفينولات الكلية انخفض خلال مدة نضج صنف رمان "Ganish" الهندي إذْ انخفض بنسبة 63.9% وذلك خلال المدة من عمر 20 يوماً حتى 140 يوماً للثمرة، كما وجد [4] انخفاض تركيز الفينولات الكلية بنسبة 60% في عصير حبوب صنف رمان 'Rabbab-e-Fars' الإيراني وذلك في مدة النضج السابقة نفسها (20-140) يوماً. في حين لوحظ في دراسة أجريت على تغيّر المحتوى الفينولي في عصير حبوب صنفين من الرمان انخفاض تركيز الفينولات الكلية بشكل كبير خلال عشرة أسابيع في مدة نضج صنف الرمان 'Rosh-Hapered' في حين لم يلاحظ مثل هذا الانخفاض في الصنف الآخر 'Wonderful' [1].

تؤدي العناصر المعدنية إلى جانب الفينولات دوراً مهماً في الحفاظ على جودة الثمار وتحديد القيمة الغذائية لها [7]، وتتباينُ تراكيزُ المعادن المختلفة بحسب الصنف المزروع وطبيعة التربة والمناخ وأسلوب الزراعة وحالة نضج الثمرة [8]، فمثلاً تبيّن من دراسة أجريت على عصير حبوب الرمان لتحديد تركيز العناصر المعدنية خلال مدة النضج بأن تركيز الحديد قد ازداد من (0.87 إلى 1.90 mg/L) خلال نضج صنف رمان 'Hicaznar' التركي[8]. كما تزايد تركيز البوتاسيوم (من285 إلى 333 mg/100g). في حين انخفض تركيز المغنزيوم (من 7.39 إلى 5.13 mg/100g) كما انخفض تركيز الكالسيوم (من 26.9 إلى 24.5 mg/100g) في صنف رمان سعودي [9].

يحتوي عصير الرمان على كثير من الحموض العضوية ويُعدُّ حمض السيتريك هو السائد فيه [6]، ولوحظ من دراسة أجريت عام 2005 أن نسبة الحموضة والـ pH في عشرة أصناف رمان تركي راوحت بين (24.5-4.0 g/L) و(2.90-4.21) على التوالي[15].

تُعدُّ عمليةُ اصطناع البروتينات متطلباً ضرورياً من أجل النضج الطبيعي للنبات، فالبروتينات المصنعة داخل الثمرة في مراحل النضج المبكرة هي أنزيمات مهمة للنمو والنضج [10].

لا توجد دراسة؛ حتى الآن؛ تتضمن تتبُّع التغيرات الكيميائية التي تحدث خلال مراحل نضج أصناف ثمرة الرمان المزروع في سورية.

يتناولُ هذا البحث تتبُّع تراكيز المحتوى الكلي لكلّ من الفينولات والسكريات والبروتينات وتتبُّع pH الوسط والحموضة القابلة للمعايرة وتراكيز عناصر بعض المعادن المهمة لجسم الإنسان "حديد – بوتاسيوم – مغنزيوم – كالسيوم"، وذلك في عَصّر حبّ صنفين من أصناف ثمار الرمان "لفان الحصن" رمَّزنا له (AH) و"حلو عربين" رمَّزنا له (AE)، علماً أنَّه أُخذَت العينات من منطقة "يعفور" في محافظة دمشق، وذلك خلال مراحل تطور الثمرة في كلّ من الصنفين من عمر 30 يوماً حتى عمر 150 يوماً بمعدل قطفة كلّ 20 يوماً.

مواد البحث وطرائقه

1. مواد البحث:

استُخدمَ في هذا البحث المواد الآتية:

كاشف فولين – سيوكالتيو، حمض الغاليك (97.5%)، حمض كلور الماء(37%)، كاشف البيوريت، الكازئين من شركة Sigma-Aldrich، ميتانول من شركة Parneac، فينا نترولين من شركة BDH. كاشف الإنترون من شركةMERK.

2. الأجهزة المستخدمة:

جهاز pH من شركة (MARTINI)، جهاز مطيافية ما فوق البنفسجي والمرئي (UV-Vis) نموذج (Optizen 3320UV)، جهاز الامتصاص الذري (Jasco)، ميزان الكتروني: نموذج (Sartorius. CP 16001 S. Max=16 kg)، ميزان حساس نموذج (Precisa-205 ASCS. Max=160g).

3. الاعتيان:

أُجريت الدراسة على صنفين من أصناف الرمان السوري، مزروعين في منطقة "يعفور"، التي تقع على بُعدِ نحو 17 كم من مدينة "دمشق"، وهما: "لفان الحصن"

و"حلوعربين". حُدّدَ تاريخُ عقد الثمار بوضع لاصق دُونَ عليه تاريخُ عقد كلّ ثمرة (تحولها من زهرة لثمرة). ثُمَّ قُطفت الثمارُ كلّ 20 يوماً، وذلك بدءاً من عمر 30 يوماً وحتى 150 يوماً للثمرة، وأُخذَتْ 3 مكررات لكلّ صنف من الصنفين، وفُصلت القشور عن الحبوب يدوياً واستُخلِصَ العصيرُ من الحبوب بآلة سَحق يدوية.

4. تحضير العينات:

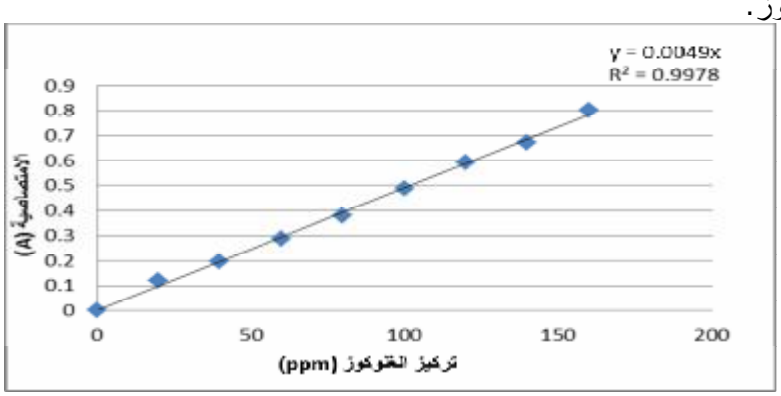
وُزِنَتْ عيناتُ الثمار المأخوذة من كلّ صنف عند كلّ مرحلة من مراحل النضج، ثُمَّ فُصِلَتْ الحبوب عن القشور ووُزِنَتْ باستخدام ميزان إلكتروني بدقة (0.01g)، علماً أنَّه جرى تجاهل الأغلفة الداخلية في أثناء الوزن.

5. تعيين الـ pH و الحموضة الكلية القابلة للمعايرة:

قيسَ pH الوسط عند (25°C) لعصير الحبوب الطازج لكلّ صنف من الصنفين ولكلّ مرحلة منْ مراحل النضج، كما عُيّنَت الحموضة القابلة للمعايرة وحُسِبَتْ على أساس حمض السيتريك، وذلك عن طريق معايرة (10 mL) من عينات العصير بوساطة هدروكسيد الصوديوم (0.1 N) باستخدام مشعر الفينول فتالئين.

6. تعيين المحتوى الكلّي للسكريات:

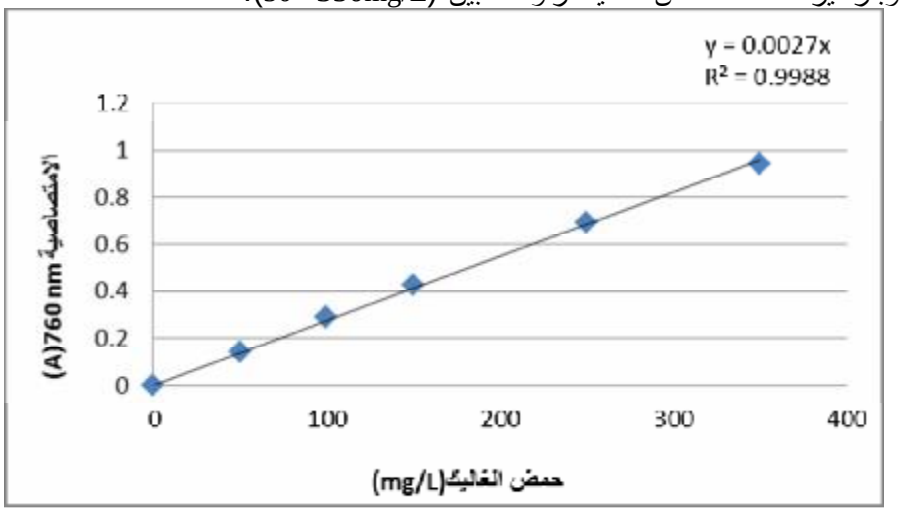
عُيّنَ المحتوى الكلّي للسكريات بطريقة الإنترون [11]، إذْ أُخذَ (0.1 mL) من عينات العصير وأُضيفَ إليها (5 mL) من حمض كلور الماء (0.5 N) ووُضعَتْ مدة 3 ساعات في حمام ماء يغلي، ثُمَّ بُرّدَت العينةُ وعُدلَ الوسط حتى (pH=7) باستخدام هدروكسيد الصوديوم. مُدّدَت العينةُ إلى (100 mL)، ثُمَّ أُخذَ منها (1 mL) وأضيفَ إليه (4 mL) من كاشف الإنترون ووُضعَت في حمام يغلي مدة 8 دقائق ثُمَّ بُرّدَت في حمام ثلجي مدة 3 دقائق. قيسَت امتصاصية اللون الأخضر عند طول الموجة (630 nm). وحُسِبَ المحتوى الكلي للسكريات على أساس سكر الغلوكوز وذلك بإسقاط النتائج على سلسلة عيارية من الغلوكوز.



الشكل(1) السلسلة العيارية من الغلوكوز لتعيين السكريات الكلية.

7. تعيين المحتوى الكلي للفينولات :

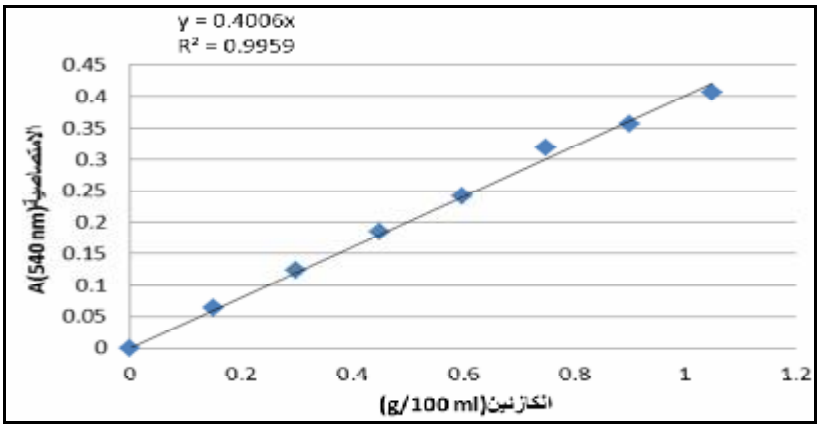
أُخذَ (200 µL) من عينات العصير الممددة بالميتانول (80%) بنسبة (1عينة:10ميتانول)، ومُزجَت مع (400 µL) من كاشف فولين – سيوكالتيو و(4 mL) ماء مقطر، وبعد عشر دقائق أُضيفَ (2 mL) من كربونات الصوديوم (20%)، مُزجَت العينات وحُفظَت في درجة حرارة الغرفة مدة ساعة، ثم قيست الامتصاصية بجهاز مطياف (UV-VIS) عند طول الموجة (760 nm) [1]، وحُسبَ المحتوى الكلي للفينولات بإسقاط النتائج على سلسلة عيارية من حمض الغاليك التي حُضّرَت بالطريقة نفسها الموضحة في الأعلى وبتراكيز مختلفة لحمض الغاليك راوحت بين (50 - 350mg/L).



الشكل (2) السلسلة العيارية من حمض الغاليك لتعيين الفينولات الكلية.

8. تعيين المحتوى الكلي للبروتينات:

عُيّن المحتوى الكلي للبروتينات وفقاً لطريقة البيوريت [12]، إذْ أُخذَ (1 mL) من عصير الرمان وأُضيفَ إليه (5 mL) من كاشف البيوريت، وتُركَ مدة 30 دقيقة بدرجة الحرارة (25°C) ثم قِيسَت الامتصاصية عند طول الموجة (450 nm) وحُسِبَ محتوى البروتينات بالإسقاط على سلسلة عيارية من بروتين عياري (الكازئين).

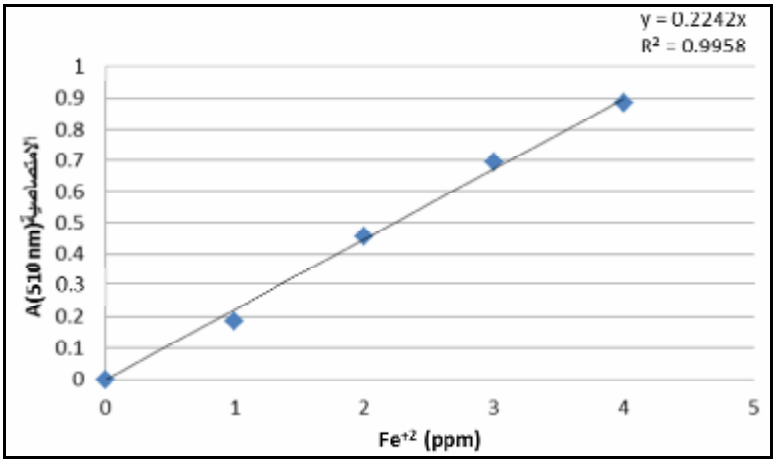


الشكل (3) السلسلة العيارية من الكازئين لتعيين البروتينات الكلية.

9. تعيين بعض العناصر المعدنية:

رُمّدَت عينات العصير (20 مل من كل عينة)؛ بعدَ عملية غلي مسبقة لزيادة التركيز؛ باستخدام فرن ترميد عند درجة حرارة (C° 550). حُلَّ الرمادُ الناتجُ بـ (10mL) من حمض كلور الماء (2 N) مع الغلي تحت الساحبة مدة خمس دقائق. ثم يمدد الحجم إلى 100 مل بالماء المقطر ويقسم إلى أربعة أقسام لتعيين العناصر الأربعة: الكالسيوم والمغنزيوم والحديد والبوتاسيوم، يؤخذ (25 mL) ثم يعدل الـ PH=12 ويعاير بمحلول من الـ EDTA تركيزه (0.01 M) باستعمال مشعر الميروكسيد الذي يعاير الكالسيوم، ثم يؤخذ (25 mL) ويعدل الـ PH=10 ويعاير بمشعر الايروكروم بلاك T الذي يعاير الكالسيوم والمغنزيوم [13].

بينما عُيّنَ الحديد بالطريقة الطيفية التي تعتمد على تشكيل معقد مع الفينانترولين (Fe^{+2}, 1, 10-phenanthroline) [14]. إذ قيست امتصاصية المعقد الملون المتشكل عند (510 nm) وحُسبَ تركيز الحديد في العينات بالإسقاط على سلسلة عيارية لأيون الحديد، أمّا البوتاسيوم فعيّنَ بمطيافية الامتصاص الذري بطريقة اللهب Flame Atomic Absorption.



الشكل (4) السلسلة العيارية لأيون الحديد الثنائي.

10. المعالجة الإحصائية:

استخدم برنامج الحزمة الإحصائية للعلوم الاجتماعية IBM SPSS Statsics 20.0 (Statistical Package for the Social Silences) إذْ اختيرت المتغيرات الثلاثة التراكيز والصنف وعمر الثمرة في صفحة Variable Veiw، ثم أدخلت قيم التراكيز (تراكيز السكريات والبروتينات والمركبات الفينولية الكلية وكذلك الحموضة القابلة للمعايرة وقيم الـ pH) والأعمار(30,50,70,90,110,130,150) والصنف (AH, AE) في صفحة Data View قسمت البيانات على أساس الصنف (AH, AE) ثم يجري اختيار تحليل Univariate فنحصل على جداول إحصائية، يدل الرمز Sig في الجدول الأول على وجود تأثير للعامل المدروس (عمر الثمرة) في القيمة المقيسة (التركيز، تركيز السكريات مثلاً) من أجل Sig>0.05.

أما من أجل قيم Sig التي تزيد على 0.05 فهذا يعني أن ليس هناك تأثير معنوي للعامل المدروس في القيمة المقيسة.

ومن الجدول الثاني بعد اختيار PostHoc (Bonferroni) تتعين القيم التي تختلف عن بعضها بعضاً معنوياً عند مجال الثقة المحدد التي سنرمز لها بأحرف مختلفة.

كررت التجارب 3 مرات وبمستوى ثقة 95% (α=0.05) إذْ حُسِبَ الانحراف المعياري بالعلاقة الآتية:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

إذ يمثل n-1 عدد درجات الحرية و$(x_i-\bar{x})$ انحراف القيمة المقيسة عن المتوسط. وحُسب مجال الثقة (CI) باستخدام العلاقة:

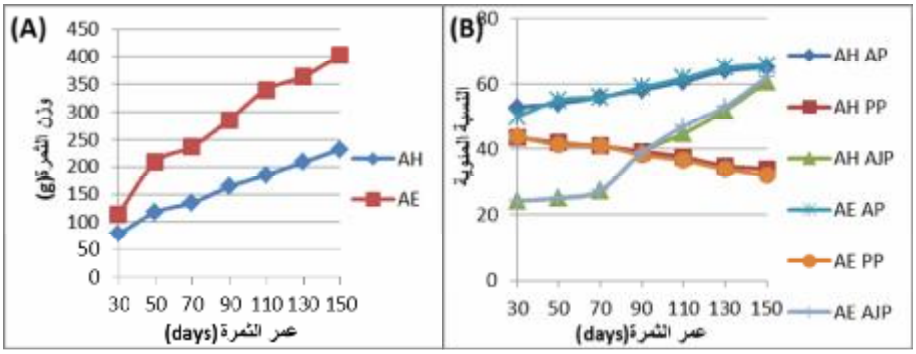
$$CI = \frac{t \times SD}{\sqrt{n}}$$

إذ t ثابت تختلف قيمته بحسب مستوى الثقة المعتمد وبحُسب عدد العينات وتؤخذ من جداول الإحصاء، أي إنَّ t 95%=4.30

النتائج والمناقشة

1. تغيُّر وزن الثمار مع النمو:

بيَّنت النتائج تزايد وزن كلا الصنفين المدروسين تدريجياً في أثناء النضج، إلاَّ أنَّ وزن ثمار الصنف (AE) كانت أعلى من وزن ثمار الصنف (AH) طوال مدد النمو (الشكل 1: A)، وترافق ذلك بانخفاض بالنسبة المئوية لقشور الرمان، وتزايُد النسبة المئوية للحبوب وعصير الحبوب بشكل ملحوظ في أثناء النضج مع بقاء النسب الوزنية لمكونات كلا الصنفين متماثلة تقريباً خلال مدد النمو المدروسة (شكل B:1). سُجلَت النسبة الوزنية الأعلى للحبوب وعصير الحبوب والنسبة الوزنية الأقل للقشور في عمر 150 يوماً لكلا الصنفين، إذْ فاقَ وزنُ ثمرة الصنف (AE) في اليوم 150 (402±4 g) بشكل ملحوظ وزنَ الثمرة (AH) (231±5 g)، وهذا يتفق مع ماذكره [4] بأنَّ الزيادة في وزن ثمرة الرمان يختلف من صنف إلى آخر ويتأثرُ بالشروط البيئيّة، ويُعزى هذا الاختلاف لتَغيُّر الاستقلابات التي تحدثُ في الثمرة خلال مرحلة النضج.



* تمثل الأرقام وسطي ثلاث عينات في كل مرحلة

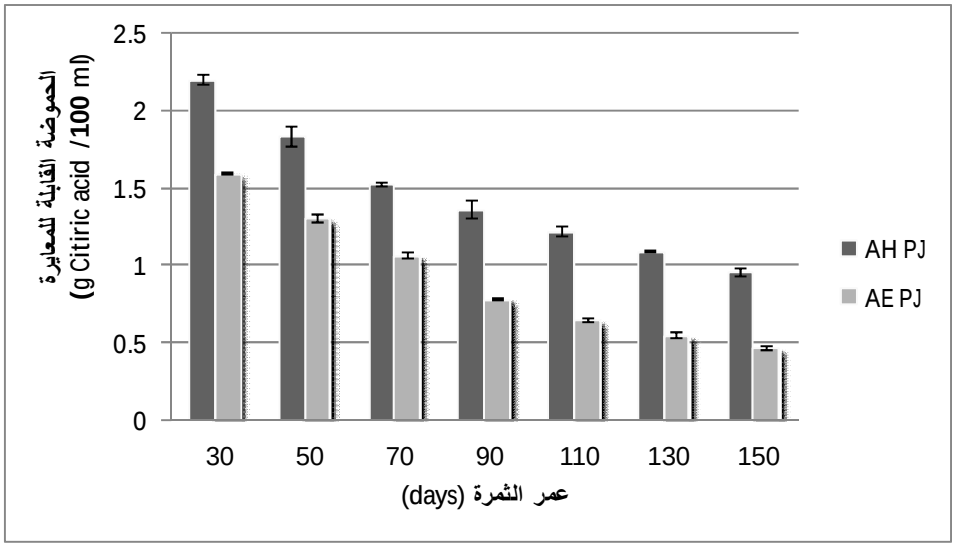
A- التغيرات الوزنية لثمار صنفي الرمان (AE, AH) بتزايد عمر الثمرة.

B- التغيرات في النسب المئوية لأجزاء ثمار صنفي الرمان (حبوب الرمان AP، قشور الرمانPP، عصير حبوب الرمانAJP) بتزايد عمر الثمرة.

الشكل (5)

2. تغيّر الــ pH والحموضة القابلة للمعايرة خلال مراحل النضج:

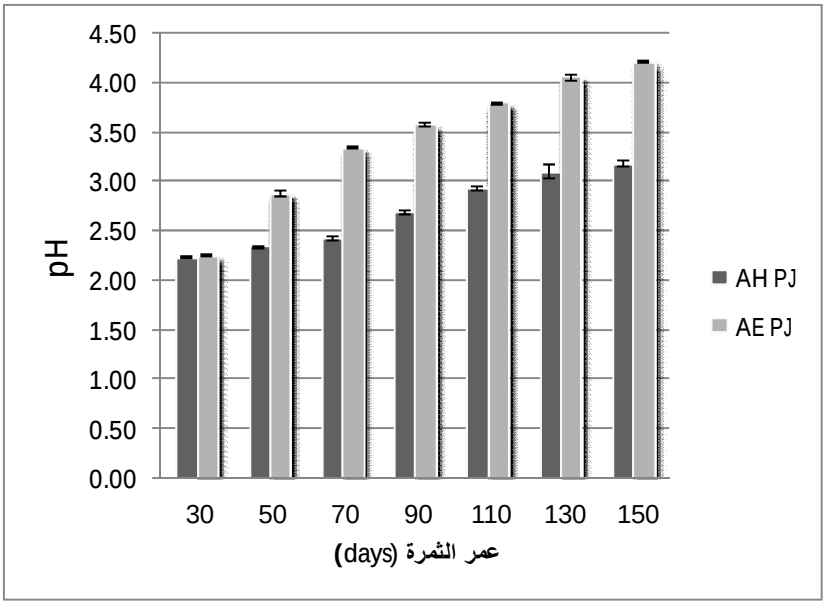
أظهرت النتائج أنَّ نسبة الحموضة القابلة للمعايرة في عصير حبوب الــصنف (AH) اللفان أعلى منها في الصنف (AE) الحلو، وأنَّ نسبة الحموضة تتناقص طوال مدة النضج (من يوم 30 حتى يوم 150) في عصير حبوب الصنف (AE) (من 1.58% إلى 0.46%) وفي عصير الصنف (AH) (من 2.16% إلى 0.95%) (الشكل 2).



*تمثل الأرقام وسطي ثلاث عينات في كل مرحلة ± الانحراف المعياري.

الشكل(6) تغيّر مستويات الحموضة القابلة للمعايرة (على أساس حمض الــسيتريك) فــي عــصير حبوب الرمان بتزايد عمر الثمرة في الصنفين المدروسين (AH وAE).

تَرافقَ الانخفاض في نسبة الحموضة الكلية في أثناء نضج الثمرة مــع ارتفــاع قــيم الــ pH لكلا الصنفين إذْ راوح الــ pH في الصنف (AE) (من 2.25 إلى 4.21) وفــي الصنف (AH) (من 2.23 حتى 3.18) (الشكل3). وهذه النتيجة منطقية وتتفق مع المفهوم العلمي لــ pH الوسط.



*تمثل الأرقام وسطي ثلاث عينات في كل مرحلة ± الانحراف المعياري

الشكل(7) تغيّر الــ pH في عصير حبوب الرمان بتزايد عمر الثمرة في الصنفين المدروسين (AH وAE).

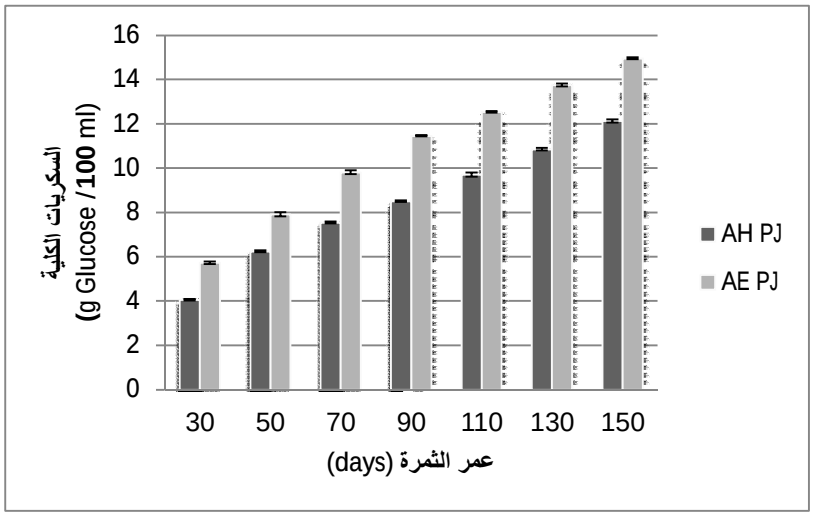
تتفق هذه القيم مع قيم [15] إذْ درست نسبة الحموضة والــ pH في عشرة أصناف رمان تركي فكانت القيم بين (0.4%-2.45) و(2.90-4.21) على التوالي.

3. تغيّر تركيز السكريات الكلية خلال مراحل النضج:

تُبيّن النتائج أنَّ أعلى تركيزٍ من السكريات الكليةِ كانَ في اليوم 150، وأنَّ تركيز السكريات في عصير حبوب الرمان زاد في كلٍ منَ الصنفين بشكلٍ كبيرٍ خلال مراحل النضج (الشكل 4).

يُعَدُّ تركيزُ السكرياتِ واحداً من أهمِ المعاييرِ المستعملةِ في قياسِ نضجِ الثمار كما أنَّه يُميّزُ صنفها [6]. تزامنتَ الزيادة التدريجية في تركيز السكريات (الشكل 4) مع انخفاض الحموضة (الشكل 2)، ويعودُ سببُ المذاقِ الحلو الذي تكتسبه الثمارُ مع تقدم عمر الثمرة إلى العمليات التي تحدث في أثناء نضج الثمار من تحللٍ مائيٍ للنشاء وتحوله إلى سكرياتٍ بسيطةٍ [1].

وهذا يتوافق مع الدراسة التي أجريت على صنف رمان في Rabbab-e-Fars' الإيراني إذ تزايد تركيز السكريات من% 7.40 في عمر 20 يوماً للثمرة إلى % 13.20 في عمر 80 يوماً للثمرة لتبلغ 17.88% في عمر 120 يوماً للثمرة [4] .



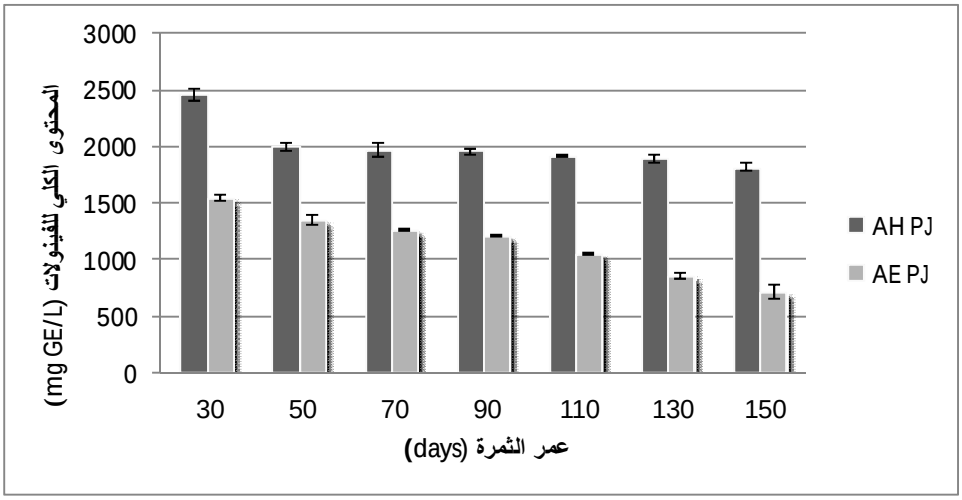
*تمثل الأرقام وسطي ثلاث عينات في كل مرحلة ± الانحراف المعياري.

الشكل (8) تغيّر تركيز السكريات الكلية (محسوبة على أساس الغلوكوز) في عصير حبوب الرمان بتزايد عمر الثمرة في الصنفين المدروسين (AH وAE).

4. المحتوى الكلي للفينولات خلال مراحل النضج:

أظهرت النتائج المبينة بالشكل (5) انخفاض المحتوى الكلي للفينولات في كل من الصنفين مع زيادة عمر الثمرة، إذْ سُجِلَ أعلى مستوى من الفينولات الكلية في اليوم 30، وسُجِلَ أدنى مستوى في اليوم 150 في كلّ من الصنفين.

أظهر الصنف (AH) انخفاضاً سريعاً بالمحتوى الكلي للفينولات (بنسبة 19٪) خلال المرحلة الأولى من النضج من عمر 30 يوماً إلى 50 يوماً للثمرة، وبعد ذلك أظهر انخفاضاً تدريجياً طفيفاً (بنسبة 7٪) من عمر 50 يوماً إلى 150 يوماً للثمرة. أمّا المحتوى الكلي للفينولات في الصنف (AE) فتراجعَ بشكلٍ كبيرٍ وتدريجيٍ (بنسبة 54٪) من عمر 30 إلى 150 يوماً للثمرة.



*تمثل الأرقام وسطي ثلاث عينات في كل مرحلة ± الانحراف المعياري.

الشكل (9) المحتوى الكلي للفينولات (كمكافيء لحمض الغاليك GE) في عصير حبوب الرمـــان خلال النضج في الصنفين المدروسين (AH وAE).

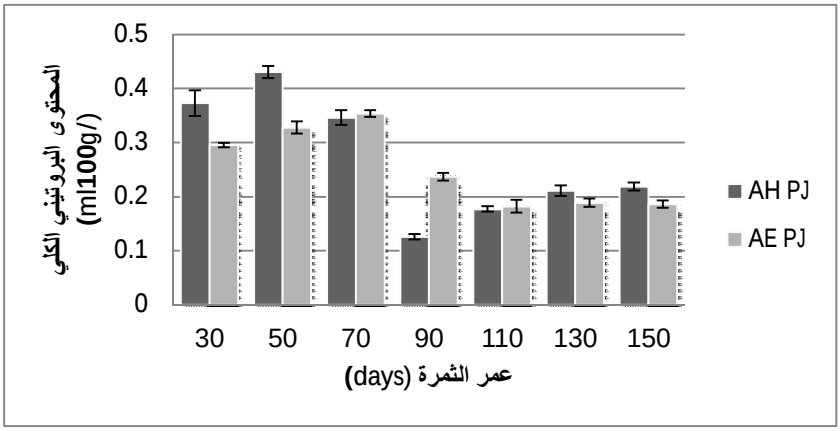
تتفق النتائج التي توصلنا إليها مع نتائج دراسة صنف الرمان "Ganesh" المزروع في الهند إذْ وجد أن أعلى تركيز للمركبات الفينولية الكلية كان في المراحل العمرية المبكـــرة في 20 يوم للثمرة (500 mg/100g) ثم انخفض بنسبة 73.9% ليصل أدنى تركيز له في عمر 140 يوماً [6]. أمّا [1] فعلَّلَ انخفاض المحتوى الكلي للفينولات خلال مرحلة نضج الفاكهة "كالكمثرى والجوافة" إلى أكسدة متعددات الفينول ولاسيما التانينات القابلة للحلمهة بفعل أنزيم بولي فينول أوكسيداز(PPO)، الذي يتشكل في هذه المراحل، ويسهم بذلك فـــي تخفيض الطعم القابض للثمرة وهو أمر مهم لضبط طعم الفاكهة.

5. المحتوى الكلي للبروتينيات خلال مراحل النضج:

بيّنت النتائج (الشكل 6) وجود اختلاف بين الصنفين في تغيُّر تركيز المحتوى الكلـــي للبروتينات فقد ظهر أعلى مستوى من المحتوى الكلي للبروتينات فـــي عـــصير رمـــان الصنف (AH) باليوم 50، في حين ظهر في اليوم 70 بالـــصنف (AE). كمـــا لـــوحظ انخفاض المحتوى الكلي للبروتينات حتى اليوم 90 في الصنف (AH)، في حين اســـتمر الانخفاض حتى اليوم 150 في الصنف (AE).

تتفق نتائجُ الصنف (AE) مع دراسةِ [10] إذْ علَّل الباحثون انخفاض المحتوى الكلـــي للبروتينيات في الثمار مع تقدم النمو إلىَ انخفـــاض الطلـــب علـــى الأنزيمـــات الذاتيـــة

(endogenougs enzymes) المتعلقة بالنشاطات الاستقلابية (anabolic activities) التي ينخفض حاجة الثمرة لها مع تقدم النضج. وأمّا الارتفاع في المحتوى البروتيني بين اليوم 90 واليوم 150 في الصنف (AH) فيتفق مع دراسة أجريت على صنف رمان 'Ganesh' الهندي [6] حيث عزى الباحثون هذا الارتفاع إلى تسارع بعض النشاطات الأنزيمية في هذه المرحلة من النضج ، هناك دراسة أخرى أجريت على صنف رمان سعودي [9] إذ ارتفع تركيز للبروتينات في عصير الرمان في الثمار نصف الناضجة (1.15 %) عنها في الثمار غير الناضجة (0.97%) ثم عاد للانخفاض في الثمار الناضجة (1.03%) وكانت تراكيز البروتينات في الصنفين السوريين المدروسين أقل منها في عصير رمان الصنف السعودي، في حين كانت أعلى منها في عصير صنف 'Ganesh' الهندي الذي بلغ تركيز البروتينات فيه أعلى قيمة في عمر 20 يوماً (0.209%)، ثم انخفضت إلى (0.068%) في عمر 80 يوماً للثمرة ثم ارتفعت إلى (0.1%) في عمر 140 يوماً للثمرة.

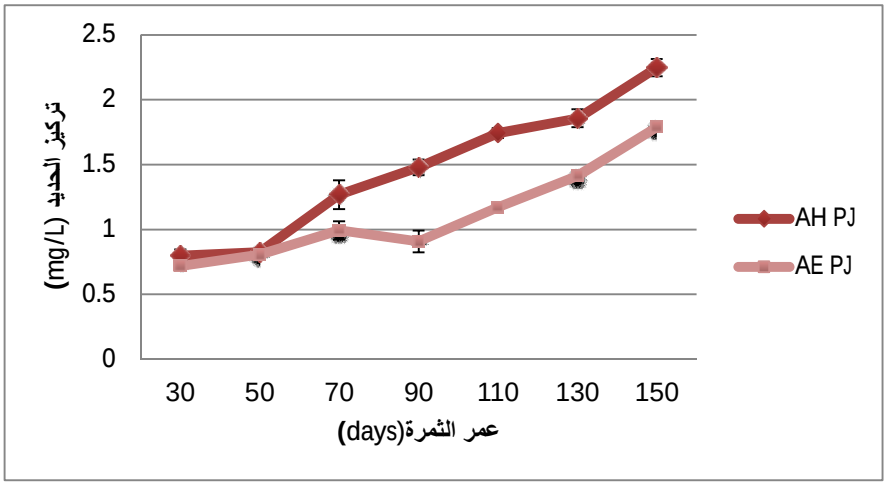


*تمثل الأرقام وسطي ثلاث عينات في كل مرحلة ± الانحراف المعياري.

الشكل (10) تغيُّر المحتوى الكلي للبروتينات في عصير حبوب الرمان بتزايد عمر الثمرة في الصنفين المدروسين (AHو AE).

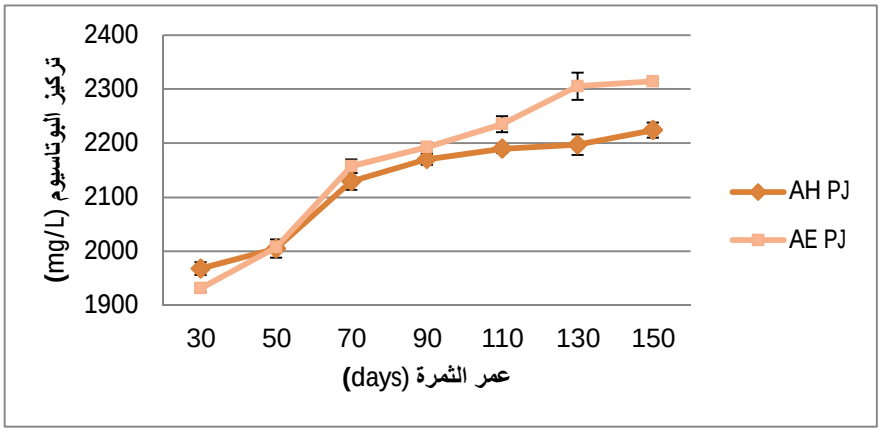
6. تغيّر تركيز بعض العناصر المعدنية خلال مراحل النضج:

جرى تتبع تراكيز الحديد والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنزيوم خلال مراحل النضج.

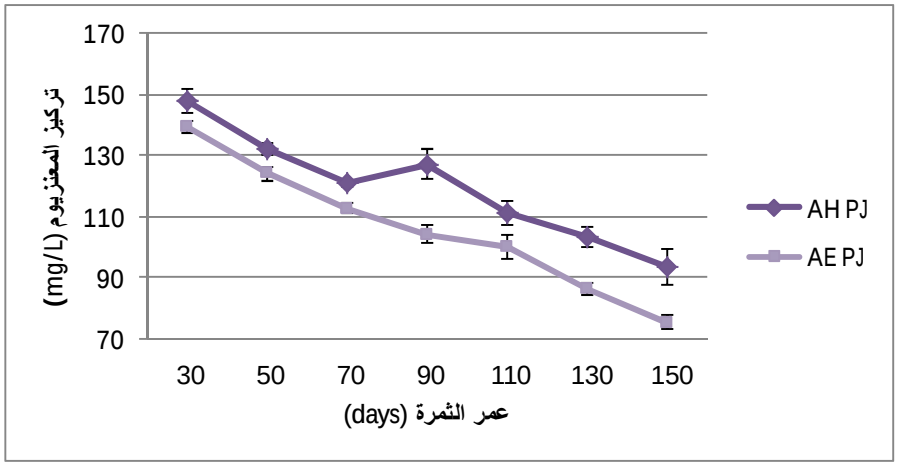


ا

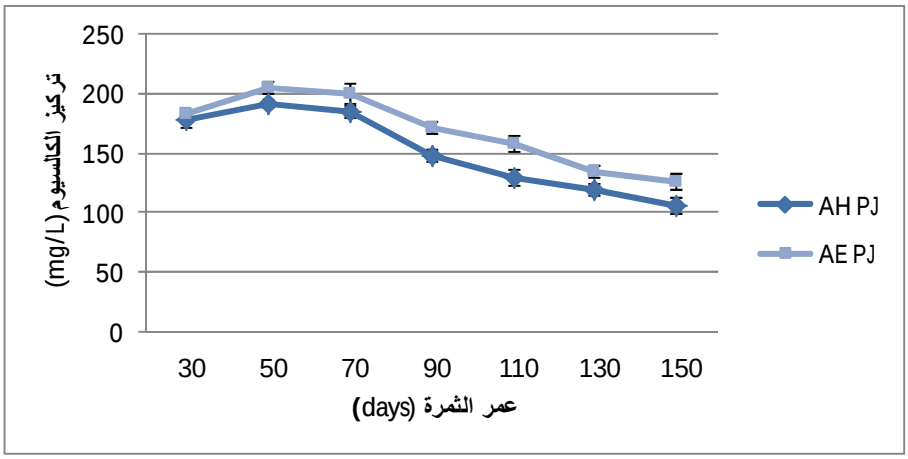
الشكل (11) تغيّر تركيز الحديد في عصير حبوب الرمان بتزايد عمر الثمرة للصنفين المدروسين (AH وAE).



الشكل (12) تغيّر تركيز البوتاسيوم في عصير حبوب الرمان بتزايد عمر الثمرة في الــصنفين المدروسين (AH و AE).



الشكل(13) تغيّر تركيز المغنزيوم في عصير حبوب الرمان بتزايد عمر الثمرة في الصنفين المدروسين (AH وAE).



* تمثل الأرقام وسطي ثلاث عينات في كل مرحلة ± الانحراف المعياري.

الشكل (14) تغيُّر تركيز الكالسيوم في عصير حبوب الرمان بتزايد عمر الثمرة في الصنفين المدروسين.

أظهرت النتائج (الشكلان 7،8) تزايد تركيز كلّ من الحديد والبوتاسيوم بتزايد زمن النضج. إذْ سُجِلَ أعلى تركيز لكلّ من الحديد والبوتاسيوم في اليوم 150، وهذا يتفق مع نتائج البحث [8] الذي أشارَ إلى أنَّ تركيز الحديد كان أعلى في عصير حبوب ثمار الرمان الناضجة (1.90 ppm) منه في الثمار غير الناضجة (0.87 ppm).

في حين أنَّ أعلى تركيز للمغنزيوم كان في اليوم 30، وبعد ذلك بدأ تركيز المغنزيوم في عصير الحبوب بالتناقص (الشكل 9)، كما لوحظ تزايد تركيز الكالسيوم (الشكل10) حتى اليوم 50، ثُمَّ بدأ بالتناقص حتى اليوم 150، وهذا يتفق مع نتائج البحث[7] الذي لاحظ تناقص نسبة الكالسيوم في حبوب الرمان المجففة خلال نضج الثمرة من (4.2 g/Kg) في عمر 30 يوماً للثمرة حتى (2.1g/Kg) في عمر 140 يوماً للثمرة. قد يعزى السبب في تناقص تراكيز المغنزيوم والكالسيوم في عصير حبوب الرمان خلال نضج الثمرة إلى استخدام الثمرة لهذه العناصر في بناء قشرتها إذْ لوحظ تزايد صلابة قشر الرمان بتزايُدِ عمر الثمرة. كما تتقارب تراكيز الحديد والكالسيوم والمغنزيوم في الصنفين السوريين المدروسين في مرحلة النضج مع تراكيز هذه العناصر في عدة أصناف رمان تركية ناضجة [16] إذْ راوحت تراكيزها بين قيم عليا ودنيا تقع نتائجنا ضمن مجالها، أمَّا تركيز البوتاسيوم فكان أعلى في الصنفين المدروسين في مرحلة النضج من التراكيز الملاحظة في الأصناف التركية.

وبمقارنة قيم تراكيز العناصر المعدنية المدروسة جميعها فقد تبين أن تركيز البوتاسيوم كان أعلى من تراكيز العناصر المدروسة الأخرى، وهذا يتفق مع البحث [8] الذي ذكر أن البوتاسيوم هو العنصر الرئيس في حبوب الرمان وقشوره وبذوره.

المعالجة الاحصائية للنتائج:

يتبيّن من الجدول (1) بالنسبة إلى:

الحموضة القابلة للمعايرة (TA): هناك تأثير للعاملين (عمر الثمرة والصنف) في تركيز الحموضة القابلة للمعايرة في عصير حبوب الرمان.

الـpH: هناك تأثير لعامل الصنف، وكذلك عمر الثمرة في الأعمار جميعها ماعدا عمر 30 يوماً للثمرة إذْ لم تكنْ هناك فروقات معنوية بين الصنفين لهذا العمر(sig=0.184>0.05).

السكريات الكلية (TS): هناك تأثير للعاملين (عمر الثمرة والصنف) في تركيز السكريات الكلية في عصير حبوب الرمان.

البروتينات الكلية (TP): هناك تأثير لعامل العمر في تركيز البروتينات في الصنفين، بينما كان هناك تأثير لعامل الصنف في تركيز البروتينات في الأعمار (30,50,90,130,150) في حين في العمر 70(sig=0.209>0.05) والعمر 110 (sig=0.625) لم يكن هناك تأثير لعامل الصنف في تركيز البروتينات، أي ليست هناك فروقات معنوية بين تركيز البروتينات في الصنفين AE,AH في العمرين 110,70.

الفينولات الكلية (T Ph): هناك تأثير للعاملين(عمر الثمرة والصنف) في تركيز الفينولات الكلية في عصير حبوب الرمان.

البوتاسيوم (K): هناك تأثير لعامل العمر في تركيز البوتاسيوم في الصنفين، بينما كان هناك تأثير لعامل الصنف في التركيز في الأعمار (30,90,110,130,150) في حين في العمر 50 (sig=0.883>0.05) والعمر 70(sig=0.079) لم يكن هناك تأثير لعامل الصنف في تركيز البوتاسيوم أي ليست هناك فروقات معنوية بين تركيز البوتاسيوم في الصنفين AE,AHفي العمرين 70,50.

الحديد (Fe): هناك تأثير لعامل العمر في تركيز الحديد في الصنفين، بينما كان هناك تأثير لعامل الصنف في التركيز في الأعمار (90,110,130,150) في حين في العمر 03(sig=0.264>0.05) والعمر 50 (sig=0.820>0.05) والعمر 70(sig=0.072) لم يكن هناك تأثير لعامل الصنف في تركيز الحديد أي ليست هناك فروقات معنوية بين تركيز الحديد في الصنفين AE,AH في الأعمار 30,70,50.

الكالسيوم (Ca): هناك تأثير لعامل العمر في تركيز الكالسيوم في الصنفين، بينما كان هناك تأثير لعامل الصنف في التركيز في الأعمار (50,90,110,130,150) في حين في العمر 30(sig=0.507>0.05) والعمر 70(sig=0.106>0.05) لم يكن هناك تأثير لعامل الصنف في تركيز الكالسيوم أي ليست هناك فروقات معنوية بين تركيز الكالسيوم في الصنفين AE,AH في العمرين 30,70.

المغنزيوم (Mg): هناك تأثير لعامل العمر في تركيز المغنزيوم في الصنفين، بينما كان هناك تأثير لعامل الصنف في التركيز في الأعمار (50,70,90,130,150) في حين في العمر 30(sig=0.501>0.05) والعمر 110 (sig=0.052>0.05) لم يكن هناك تأثير لعامل الصنف في تركيز المغنزيوم أي ليست هناك فروقات معنوية بين تركيز المغنزيوم في الصنفين AE,AH في العمرين 30,110.

ملاحظة: تشير الأحرف المختلفة إلى اختلاف القيم معنوياً عن بعضها لكل صنف.

الجدول (1) قيم تغير التركيب الكيميائي والـــpH في عصير حبوب الصنفين AH,AE خـــلال مراحل النضج، تشير الأحرف المختلفة إلى اختلاف القيم معنوياً عن بعـــضها لكـــل صنف، كما تشير علامة* إلى عدم وجود فروقات معنويـــة بـــين تركيـــز العامـــل المدروس في الصنفين في الأعمار المحددة بعلامة*.

التركيب الكيميائي/pH الصنف	عمر الثمرة						
		130	110	90	70	50	30
TA(mg/100ml)	AH	1.09±0.01^{a,f}	1.21±0.03^{a}	1.35±0.06^{a}	1.52±0.01^{a}	1.83±0.06^{a}	2.19±0.03^{a}
	AE	0.54±0.02^{F}	0.64±0.01^{E}	0.78±0.01^{D}	1.06±0.02^{B}	1.3 ±0.03^{B}	1.59±0.01^{A}
pH	AH	3.09±0.07^{e}	2.93±0.01^{d}	2.68±0.01^{a}	2.43±0.02^{b}	2.34±0.01^{ab}	2.23±0.02^{a}*
	AE	4.06±0.03^{F}	3.79±0.01^{E}	3.58±0.03^{D}	3.34±0.01^{C}	2.88±0.03^{B}	2.25±0.01^{A}*
TS(g/100ml)	AH	10.86±0.06^{f}	9.71±0.09^{e}	8.52±0.03^{d}	7.55±0.04^{a}	6.24±0.04^{b}	4.05±0.03^{b}*
	AE	13.75±0.06^{F}	12.54±0.03^{E}	11.46±0.03^{D}	9.82±0.03^{C}	7.93±0.09^{B}	5.73±0.06^{A}*
T P(g/100ml)	AH	0.21±0.01^{d}	0.18±0.01^{d}*	0.13±0.01^{a}	0.35±0.01^{a}*	0.43±0.01^{b}	0.37±0.02^{a}
	AE	0.19±0.01^{D}	0.18±0.01^{D}*	0.24±0.01^{C}	0.35±0.01^{B}*	0.33±0.01^{A}	0.3±0.00^{A}
T Ph(mg/L)	AH	1889.03±30.97^{b,c}	1918.5±12.16^{b,c}	1956.9±25.20^{b,c}	1971.83±64.87^{b,c}	1998.63±32.34^{b}	2457.8±55.28^{a}
	AE	855.93±29.59^{E}	1049.3±10.86^{D}	1205.83±10.51^{C}	1259.87±14.84^{BC}	1349.67±38.44^{B}	1544.97±31.59^{A}
K (mg/L)	AH	2194±16^{d,e}	2188±6^{d,e}	2172±8^{b,d}	2130±13^{b,c}	2005±14^{a,c}	1968±10^{a}
	AE	2305±20^{E}	2237±13^{D}	2193±6^{C}	2157±10^{C}	2007±6^{B,c}	1931±5^{A}
Fe (mg/L)	AH	1.74±0.04^{d}	1.48±0.06^{c}	1.27±0.11^{b}	0.82±0.03^{a}	0.80±0.05^{a}	
	AE	1.17±0.03^{D}	0.91±0.08^{C}	0.99±0.07^{B,C}	0.81±0.02^{A,B}	0.72±0.03^{A}	
Ca (mg/L)	AH	129.3±6.8^{b,c}	148±5.7^{b}	185.3±6.0^{a,c}	192.0±3.3^{a}	178.7±6.8^{a,c}	
	AE	158.7±6.8^{C}	170.7±5.0^{AC}	200±8.6^{AB}*	205.3±5.0^{B}	182.7±3.8^{AC}	
Mg (mg/L)	AH	111.2±4.1^{c,f}	127.2±5.2^{b}	120.8±1.1^{b,c}	132.8±2.0^{b}	148±4.1^{a,c}	
	AE	104±4.1^{D,f}	104.0±3.0^{C,D}	112.8±2.0^{C}	124±2.3^{B}	139.2±2.0^{AC}	

الاستنتاجات

اهتم البحث بدراسة تغير التركيب الكيميائي لعصير حبوب الرمان خلال نضج الثمار من عمر 30 حتى 150 يوماً للثمرة، لوحظت تغييرات كبيرة في التركيب الكيميائي بدءاً من مراحل النضج الأولى حتى تمام النضوج في كل من الصنفين المدروسين:

- تزايد تركيز السكريات الكلية وانخفاض الحموضة القابلة للمعايرة في كل من الصنفين.
- تزايد تركيز كل من الحديد والبوتاسيوم في حين تناقص تركيز الكالسيوم والمغنزيوم خلال النضج في كل من الصنفين.
- انخفض تركيز الفينولات الكلية كل من الصنفين، إذْ لوحظ أعلى تركيز لمركبات الفينول الكلية في اليوم 30 من النضج في كل من الصنفين.
- تميز الصنف "لفان الحصن"(AH) باحتوائه على تراكيز أعلى من الفينولات الكلية.
- تؤمن النتائج السابقة معلومات مهمة عن تغير التركيب الكيميائي لعصير حبوب الصنفين السوريين AH,AEخلال مراحل النضج التي تفيد في معرفة المرحلة المُثلى للإفادة من التركيز الأعظمي للفينولات الكلية المعنية في دراسات لاحقة ، وتؤكد فوائد عصير الرمان لما يحتويه من معادن وبروتينات وسكريات وكمية جيدة من الفينولات.
- من الناحية الصحية تناول رمانة بعمر 150 يوماً يُعدُّ أفضل من تناول رمانة بعمر 30 يوماً على الرغم من أن تركيز الفينولات في عصير الحبوب في عمر 30 يوماً كان أعلى في كل من الصنفين ولكن بأخذ معيار معدل الازدياد الوزني بالحسبان فإن كمية الفينولات والبروتينات والمعادن المدروسة الموجودة في رمانة بعمر 150 يوماً كانت أكبر في كل من الصنفين من الأعمار الأخرى جميعها.

REFERENCES

[1] Shwartz, E. Glazer, I. Bar-Ya'akov, I. Matityahu, I. Bar-Ilan, D. and Amir, R., 2009. Changes in chemical constituents during the maturation and ripening of two commercially important pomegranate accessions, *Food Chemistry*, V.115, pp. 965–973.

[2] Aviram, M., Volkova, N., Coleman, R., Dreher, M., Reddy, M. K., and Ferreira, D., 2009. Pomegranate phenolics from the peels, arils, and flowers are antiatherogenic: Studies in vivo in atherosclerotic apolipoprotein e-deficient (E 0) mice and in vitro in cultured macrophages and lipoproteins. *Journal Agriculture Food Chemistry*, V.56, pp. 1148–1157.

[3] Olaniyi, A., Umezuruike L., and Karen I., 2011. Chemical and Phytochemical Properties and Antioxidant Activities of Three Pomegranate Cultivars Grown in South Africa, Food Bioprocess Technol, V. 5, pp. 2934-2940.

[4] Zarei, M. Aziz, M., and Bashir-Sadr, Z., 2011. Evaluation of physicochemical characteristics of pomegranate (Punica granatum L.) fruit during ripening, *Fruits*, V.66, pp.121–129.

[5] Weerakkody ،P., Jobling, J. I., María, M. V., and Rogers, G. 2010. The effect of maturity, sunburn and the application of sunscreens on the internal and external qualities of pomegranate fruit grown in Australia. Sci. Horticm, V. 124, pp. 57–61.

[6] Kulkarni, A. P., and Aradhya, S. M., 2005. Chemical changes and antioxidant activity in pomegranate arils during fruit development, *Food Chem*,V. 93, pp. 319–324.

[7] Mirdehghan,s. and, Rahemi, M., 2007. Seasonal changes of mineral nutrients and phenolics in pomegranate (Punica granatum L.) fruit. *Scientia Horticulturae* V.111, pp. 120–127.

[8] Gozlekci, S., Ercili, S., Okturen, F., and Sonmez, S., 2011."Physico-chemical characteristics of three development stages in Pomegranate cv 'Hicaznar'. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, V. 39(1), pp. 241-245.

[9] Al-Maiman.s, Ahmad.D. 2002. Changes in physical and chemical properties during pomegranate. Punica granatum L. fruit maturation. Food Chemistry. v. 76 ,pp:437–441.

[10] Frenkel ,C. Klein, I., and Dilley ,D. , 1968. Protein synthesis in relation to ripening of pome fruits. *Plant Physiol*,V. 43(7), pp. 1146–1153.

[11] Hansen, J., Moller, I., 1975. Percolation of starch and soluble carbohydrates from plant tissue for quantitative determination with anthrone. *Anal Biochem*,V. 68(1), pp. 87–94.

[12] Ryan, M. T., and Chopra, R. K. 1976, Biochim. Biophys, Acta, V. 427, pp.337-349.

[13] Iwano, S., Sawanobori, H., 1962. Titration of Calcium and Magnesium in Wine with Ethylenediamine Tetraacetate, American Journal of Enology and Viticulture,V. 13 (2), pp 54-57.

[14] Sandell, E. B., 1959. Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd Ed. Interscience Publishers, Inc., New York.

[15] Fadavi, A., M. Barzegar, M. H. Azizi, and M. Bayat. 2005. Physicochemical composition of 10 pomegranate cultivars (Punica granatumL.) grownin Iran. Food Sci. Technol. Intl.v. 11, pp:113-119.

[16] AKPINAR-BAYIZIT.A.2010. Analysis of Mineral Content in Pomegranate Juice by ICP-OES.Asian Journal of Chemistry V. 22, pp: 6542-6546.