تغییرات در ترکیبات اسیدهای آلی و قندهای سه رقم خرما طی رسیدن میوه

سمیه رستگار [1*]، مجید راحمی [2]، مهدیه غلامی [3]
۱-استادیار گروه علوم باغبانی، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس. ۲- استاد گروه علوم باغبانی دانشگاه شیراز، شیراز.
۳-استادیار گروه علوم باغبانی دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.
Srastegar2008@gmail.com

چکیده

با استفاده از دستگاه HPLC ، شش اسید آلی شامل سیتریک، مالیک، تارتاریک، اگزالیک، فوماریک و استیک طی رشد ونمو ارقام شاهانی، پیارم ودیری با بافتهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. انواع قندهای گلوکز وساکارز وفروکتوز نیز بررسی شدند.نتایج نشان دادند که مالیک اسید ، تارتاریک واگزالیک اسید مهمترین اسیدهای آلی خرما بودند. بجز مالیک اسید، دیگر اسیدهای لی طی رسیدن میوه افزایش نشان دادند. نسبت به دیگر اسیدهای آلی اسید استیک وسیتریک اسید طی مراحل پایانی رشد میوه بشدت افزایش یافتند. به طور کلی الگوی تغییرات اسیدهای آلی در هر سه رقم بجز موارد جزئی مشابه بود. همچنین تغییرات قابل ملاحظه ای در ارقام محتلف از نظر غلظت اسیدها طی مراحل مختلف رشد میوه مشاهده نشد. انالیز واریانس نتایج تفاوت معنی داری در میزان قندهای احیا وساکارز برای ارقام مختلف مورد بررسی نشان داد. میزان قند نیز بر اساس واریته و مراحل رشد میوه تغییر یافت. قندهای احیا از ۲۳-۶۳ از ۱۳-۵۲ و از ۱۲-۵۴ درصد به ترتیب در ارقام شاهانی ، پیارم ودیری طی مراحل رشد میوه تغییر یافت. در مقایسه با دیگر ارقام ، شاهانی دارای مقدار بالاتری قند احیا بود.به طور کلی اطلاعات ژنتیکی ارقام، تفاوتهای قابل ملاحظه ای در میزان قند واسیدهای آلی ارقام مورد بررسی نشان داد.

مقدمه

مهمترین اسیدهای آلی که در گوشت میوه خرما یافت شده‌اند، اسید مالیک، اسیدسیتریک و اسید اگزالیک می باشند که بیشتر مربوط به مراحل اولیه نمو می باشند و در زمینه مقادیر وتنوع اسیدهای آلی در مراحل رسیدن گزارشی وجود ندارد. آنچه مسلم است مقدار کل اسیدهای آلی با بالغ شدن میوه کاهش می یابد. غالبا اسید میوه رسیده بین ۵/۳ تا ۶/۳ متغیر است (Barreveld,1993). مرتضوی(۱۳۸۶) در بررسی اسیدهای آلی رقم برحی،گزارش کرد که اسیدهای مالیک، اگزالیک و سیتریک اسیدهای غالب میوه در مرحله تمر می باشند.

قندها مهمترین محتویات میوه خرما می باشد و تحقیقات وسیعی بر روی آنها انجام شده است. نتایج بدست آمده از طریق تحقیقات مختلف نشان دادند که الگوی تغییرات قندها در طی رشد و نمو میوه ارقام مختلف مشابه می‌باشد. با رسیدن میوه به مرحله بلوغ ساکارز به تدریج به قندهای احیا کننده تبدیل می شود. اگرچه روند احیای ساکارز در ارقام مختلف متفاوت بوده و از این نظر در ارقامی مثل حیانی و برحی در مرحله بلوغ بیشتر قندها از نوع احیا کننده می باشند ولی در ارقامی مثل دگلت نور و ذقلول۱ فقط بخشی از قندها احیا می شوند. در تحقیقی توسط احمد و احمد در سال ۱۹۹۵ بر روی ارقام مختلف خرما در کشور امارات متحده عربی درصد قند طی مراحل نمو کیمری، خلال، رطب و تمر رقم برحی به ترتیب ۸،۳۱، ۴۰،۵۸ گزارش شده است.

تجمع سریع قند ها که اندکی قبل از بلوغ رخ می دهد، مرحله بلوغ را تعیین می نماید. به عبارتی قبل از تجمع مقدار مشخصی قند در میوه، نمی توان آنرا به صورت مصنوعی به مرحله رسیدگی فیزیولوژیک رساند.

Hasnaoui و همکاران (۲۰۱۱) در بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی ۱۴رقم خرمای کشورهای مراکش، تونس و الجزایر مقدار قند میوه را بین ۵۴ تا ۷۵ میلی گرم در ۱۰۰ گرم وزن خشک، گزارش کردند. Mrabet و همکاران (۲۰۰۸) نشان دادند که میزان

[1] -Zaghloul

قند های احیا (گلوکز و فروکتوز) در خرمای ارقام بررسی شده بالا است در حالیکه میزان ساکارز آنها اندک می‌باشد. Ismail و همکاران در سال۲۰۰۶ در بررسی ارقام مختلف خرمای کشور امارات اظهار داشتند که قند غالب خرما گلوکز و فروکتوز می‌باشند و ساکاروز به میزان اندکی در آنها یافت می‌شود. بسیاری دیگر از تحقیقات نیز نشان می دهند که ارقام نرم خرما غنی از قندهای احیا هستند و میزان اندکی ساکارز دارند. (Yossef et al, 1982).

مواد وروشها

آزمایش در طی دو سال متوالی ۱۳۸۹و۱۳۹۰ انجام گردید. آزمایش به صورت آزمون فاکتوریل در قالب طرح بلوک کامل تصادفی در موسسه تحقیقاتی خرما در شهرستان جهرم اجرا گردید. نمونه ها به مقدار کافی در مراحل مختلف رشد میوه(کیمری، خلال، رطب و تمر) برداشت شدند. تعدادی از میوه ها در ازت مایع فریز و به بخش علوم باغبانی دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز انتقال داده شد.

برای تجزیه قندها از روش Wu و همکاران (۲۰۰۵) با کمی تغییر استفاده شد. بدین منظور بافت میوه، با استفاده از ازت مایع پودر گردید. یک گرم از پودر میوه با ۵ سی سی آب دیونیزه مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام بن ماری و در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد عصاره‌گیری گردید. عصاره حاصله به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شد. جهت تجزیه قندها از دستگاه کروماتوگرافی تبادل یونی با کارایی بالا۲ (بیواسکن) مدل(ساخت آمریکا) استفاده شد. جهت ترسیم منحنی کالیبراسیون و به دنبال آن تعیین غلظت هر یک از قندهای ساکارز،گلوکز و فروکتوز در نمونه ها، غلظت های مختلفی از قند به دستگاه کروماتوگرافی تزریق شد و سطح زیر پیک مربوط به هر غلظت توسط دستگاه اندازه گیری و ثبت شد. در نهایت برای هر یک از قندها، منحنی کالیبراسیون رسم شده در نهایت از این منحنی ها جهت تعیین غلظت قند در نمونه ها استفاده گردید.

برای تجزیه نوع و غلظت اسیدهای آلی میوه خرما طی روند رشد، بافت میوه در ازت مایع فرو برده شد و سپس به سرعت در هاون چینی پودر گردید. ۵ گرم از پودر بدست آمده با ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه مخلوط آنگاه جهت یکنواختی به مدت ۲۰ دقیقه در حمام ماوراء صوت قرار داده سپس در دمای ۴ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵دقیقه سانتریفوژ گردید. جهت حذف ذرات معلق از صافی ۰/۴۵میکرومتر عبور داده شد. محلول بدست آمده با استفاده از سرنگ به لوله های اپندرف انتقال و در دمای ۸۰- درجه سانتیگراد نگهداری شد. پس از آماده شدن دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، ابتدا استانداردها و سپس نمونه ها به دستگاه تزریق شد. فاز متحرک شامل اسید فسفریک با غلظت ۵۰ میلی مولار مواد با سرعت ۰/۷ میلی لیتر در دقیقه در دمای اتاق از ستون Carb ۱-۲۵۰ با ابعاد(۴/۶ mm× ۲۵۰ mm) عبور داده شد. زمان تقریبی برای همه اسیدهای آلی حدود ۱۵ دقیقه بود. با استفاده از استانداردهای اسیدهای آلی سیتریک۳، مالیک۴، تارتاریک۵، اگزالیک۶، فوماریک۷ و استیک۸، نمودارهای استاندارد رسم و در نهایت با محاسبه سطح زیر پیک غلظت هر یک از اسیدهای آلی محاسبه گردید.

[2] - High-performance anion exchange chromatography (HPAEC-PAD)
[3] - Citric acid
[4] -Malice acid
[5] -Tartaric acid
[6] -Oxalic acid
[7] - Fumaric acid
[8] -Acetic acid

نتایج وبحث

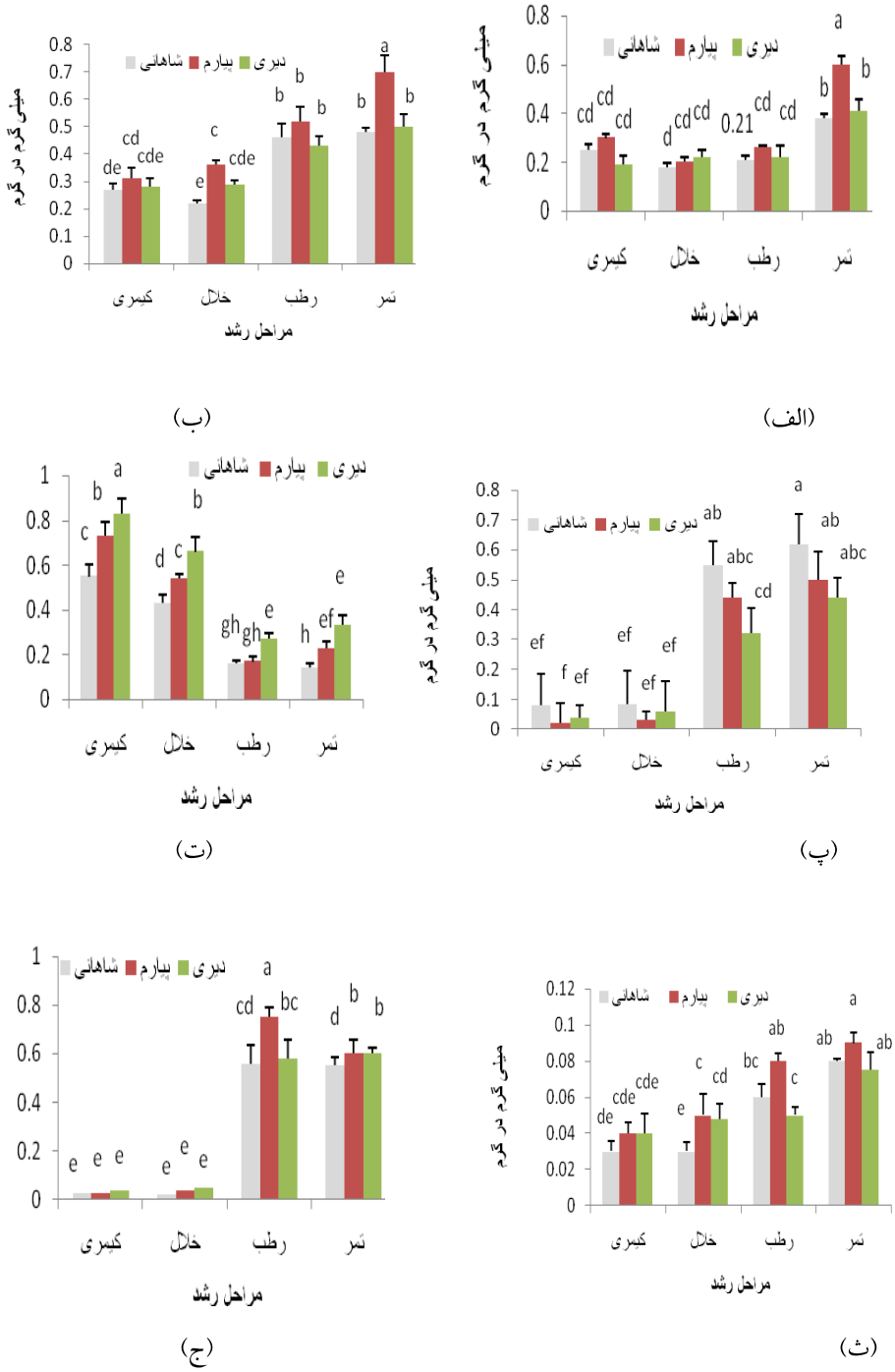
طبق پژوهش انجام شده، روند تغییر قندهای ارقام شاهانی، پیارم و دیری از الگوی مشابهی پیروی می‌کند. در اوایل مرحله رشد مقدار قند میوه بسیار اندک است اما به تدریج طی رشد میوه به سرعت افزایش می‌یابد. نتایج بدست آمده در این تحقیق در راستای نتایج سایر تحقیقات می‌باشد. نتایج تجزیه غلظت قندها توسط مرتضوی (۱۳۸۶) نشان داد که درخرمای برحی، قندهای غالب گلوکز و فروکتوز و اندکی ساکارز وجود دارد. او غلظت قندهای گلوکز، فروکتوز و ساکارز را در مرحله تمر به ترتیب۴۰، ۳۵ و۲/۴ درصد بیان کرده است. نتایج دیگر محققین نیز حاکی از آن است که مهمترین قندهای موجود در خرما را گلوکز، فروکتوز و ساکارز تشکیل می دهند که نسبت بین آنها در مراحل مختلف نمو و در ارقام مختلف متفاوت می باشد. با رسیدن میوه به مرحله بلوغ، ساکارز به تدریج به قندهای احیا کننده تبدیل می‌شود که روند احیای ساکارز در ارقام مختلف متفاوت می‌باشد. موسوی و شوندی(۱۳۸۷) در بررسی میزان قند ارقام سایر، دیری، زاهدی و حلاوی در مرحله تمر میزان گلوکز آنها را بین۴۶/۳تا۵۲/۴ میلی-گرم درگرم و مقدار قند فروکتوز نمونه ها را بین۴۰/۸تا۵۷/۷ میلی گرم در گرم و میزان ساکارز آنها را بین۵/۴تا۶/۵ میلی گرم در گرم بیان کرده اند.

بر اساس نتایج بدست آمده در مراحل اولیه نمو (کیمری و خلال) اسید مالیک اسید غالب میوه بود و در مراحل رطب و تمر به ترتیب اسیدهای استیک و اگزالیک، اسید غالب میوه بودند که غلظت مجموع آنها در مراحل پایانی نمو (رطب وتمر) افزایش زیادی داشت. به طور کلی می توان گفت مهمترین اسیدهای آلی میوه خرما در مراحل مختلف نمو عبارتند از اسید مالیک، اسید اگزالیک و اسید تارتاریک. مرتضوی در سال ۱۳۸۶در بررسی اسیدهای آلی رقم برحی نیز اظهار داشت که در مرحله کیمری اسید غالب میوه اسید مالیک و در مراحل پایانی سوکسینیک اسید و استیک اسید، اسید غالب میوه بودند. Barreveld در سال۱۹۹۳ مهمترین اسیدهای آلی میوه خرما را در مرحله تمر اسید مالیک، اسید سیتریک و اگزالیک اسید معرفی نمود. شاید بتوان افزایش غلظت اسیدها و مخصوصا اسید استیک در مراحل پایان نمو میوه خرما را به تخمیر تدریجی قندهای میوه و تولید الکل و استیک اسید نسبت داد و علت ترش شدن ناگهانی برخی ارقام خرما در مرحله رطب را بالا بودن نسبت آب به قند میوه و افزایش بیش از اندازه غلظت استیک اسید میوه دانست.

جدول ۱- تغییرات قندهای گلوکز، فروکتوز و ساکارز وکل قندهای احیای ارقام شاهانی، پیارم و دیری در مراحل کیمری، خلال، رطب و تمر.

ارقام	مراحل رشد	فروکتوز (گرم در ۱۰۰ گرم)	گلوکز (گرم در ۱۰۰ گرم)	ساکارز (گرم در ۱۰۰ گرم)	کل قندهای احیا (گرم در ۱۰۰ گرم)	فروکتوز/گلوکز
شاهانی	کیمری	۸/۶±۰/۵f	۹/۵±۰/۴f	۰/۴±۰/۱۵d	۲۳/۰±۰/۴g	۱/۱±۰/۰۲g
	خلال	۲۰/۰±۰/۵d	۲۱/۸±۰/۷cd	۱/۴±۰/۱۶bc	۴۰/۸±۰/۶f	۱/۰۹±۰/۰۳a
	رطب	۲۳/۵±۰/۵b	۲۴/۵±۱/۲b	۰/۷±۰/۱۵c	۴۸/۰±۰/۵e	۱/۰۴±۰/۰۲a
	تمر	۳۱±۱/۰a	۳۲/۲±۱a	۰/۰±۰/۱۵d	۶۳/۳±۰/۲a	۱/۰±۰/۰۴a
پیارم	کیمری	۵/۱±۰/۲h	۷/۸±۰/۱g	۰/۶±۰/۱۵c	۱۳/۰±۰/۵i	۱/۵±۰/۱۲a
	خلال	۶/۷±۰/۲g	۱۱/۲±۰/۳e	۱/۰±۰/۱۲c	۱۷/۰±۰/۳h	۱/۶±۰/۰۵a
	رطب	۱۸/۵±۰/۵e	۲۸/۳±۰/۸b	۰/۸±۰/۱۳c	۴۷/۰±۰/۱d	۱/۵±۰/۰۳a
	تمر	۲۰/۶±۰/۷d	۳۲±۰/۲a	۰/۰±۰/۰d	۵۳/۰±۱/۰c	۱/۵±۰/۰۴a
دیری	کیمری	۵/۲±۰/۳h	۷/۲±۰/۴gf	۱/۲±۰/۱۳bc	۱۲/۵±۰/۱i	۱/۳۸±۰/۰۱a
	خلال	۷/۰±۰/۴fg	۹/۶±۰/۵f	۳/۴±۰/۱۲a	۱۶/۶±۰/۲h	۱/۳۷±۰/۰۵a
	رطب	۲۱/۸±۰/۹cd	۳۰/۴±۰/۹a	۲/۰±۰/۰۵b	۵۲/۰±۰/۴c	۱/۳۹±۰/۰۲a
	تمر	۲۲/۷±۱ bc	۳۱/۶±۱a	۰/۰±۰/۰d	۵۴/۰±۰/۶b	۱/۴±۰/۰۳a

در هر ستون، میانگین هایی که دارای حروف مشترک هستند در سطح احتمال ۵ درصد آزمون دانکن تفاوت معنی داری بایکدیگر ندارند.



شکل۴-۳- روند تغییرات انواع مختلف اسیدهای آلی ارقام شاهانی، پیارم و دیری در مراحل کیمری، خلال، رطب و تمر. اگزالیک اسید(الف). تارتاریک اسید(ب). مالیک اسید(پ). استیک اسید(ت). سیتریک اسید(ث). فوماریک اسید(ج).

منابع

مرتضوی، م. ح. (۱۳۸۶). بررسی فیزیکوشیمیایی در مراحل رشد و رسیدن میوه و تاثیرشرایط مختلف بسته بندی برکیفیت و ماندگاری پس از برداشت خرما رقم برحی.دانشگاه تربیت مدرس.تهران .رساله دکتری.

موسوی، الف. شوندی م. الف.(۱۳۸۷). تجزیه کمی وکیفی قندها در چهار رقم مهم خرمای کشور با بهره گیری از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا به منظور امکان سنجی به کارگیری ضایعات آن در صنایع تخمیری. هجدهمین کنگره ملی علوم و صنایع غذایی.

Barreveld, W. H. (1993). Date palm products. FAO Agricultural Service Bulletin No. 101. Food and Agricultural Organization of the United Nations, Rome. Italy.

Hasnaoui, A., Elhoumaizi, M. A., Hakkou, A., Wathelet, B., and Sindic, M. (2011). Physico-chemical characterization, classification and quality evaluation of date palm fruits of some Moroccan cultivars. Journal of Scientific Research, 3, 139–149.

Ismail, B. I., Haffar, Baalbaki, R., Mechref. Y., and Henry, J. (2006). Physico-chemical characteristics and total quality of six date varieties grown in the United Arab Emirates. International Journal of Food Science and Technology, 41, 919–926.

Mrabet, A., Ferchichi, A., Chaira, N., Mohamed, B. S., Baaziz, M., and Penny, T. M. (2008). Physico-chemical characteristics and total quality of date palm varieties grown in the Southern of Tunisia. Pakistan Journal of Biological Sciences, 11, 1003-1008.

Wu, X., Beecher, G. R., Holden, J. M., Haytowitz, D. B., Gebhardt, S. E., and Prior, R, L. (2004). Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 4026–4037

Changes in sugar and organic acid composition during ripening of three date palm cultivars

Abstract

Six organic acids (citric, oxalic, malic, tartaric, fumaric, and acetic acids) were determined during growth and ripening of Shahani, Piarom and Deiry cultivars with different textures, by HPLC. The main sugars (sucrose, glucose and fructose) were also determined.Our results showed that the three major organic acids were malice, tartaric, and oxalic acid. However the minor organic acids detected were fumaric acid. Organic acids content except malice acid, increased in all cultivars during fruit ripening. Acetic and citric acid changed markedly during last stage fruit ripening rather than other organic acids. The general pattern of organic acid changes was similar in three cultivar, except in some cases. No significant differences were observed among cultivars in terms of their organic acid concentration at the different stage and maturity. Analysis of variance showed a significant difference ($p < 0.05$) between the values of reducing sugars (glucose and fructose) and of sucrose for all studied dates cultivars. The amount and type of sugar change according to variety and maturation stage. Reducing sugar changed from 23 to 63, 13 to 52 and 12 to 54 in Shahani, Piarom and Deiry respectively, through fruit growth .Shahani showed significantly higher content of reducing sugar compared to other varieties. In general the genetic information of the cultivars determines marked differences in sugars and organic acid contents among the analyzed palm cultivars.