الجودة، مضادات الأكسدة والنشاط الإنزيمي لثمار العنب وتأثرها بالصنف، مرحلة التطور، منظمات النمو والتخزين

الطالب/ **عبد العزيز بن محمد الراشدي**
المشرفين
أ.د. عادل بن ضيف الله القرشي
أ.د. محمد بن عبد الغني عوض

المستخلص

تعتبر ثمار العنب مصدرا جيدا لمضادات الأكسدة ذات النشاط الحيوي التي تسهم إلى حد كبير في صحة الإنسان. في هذه الدراسة تم تقييم التغير في خصائص الجودة، المركبات المضادة للأكسدة، القدرة المضادة للأكسدة، والنشاط الإنزيمي أثناء التخزين البارد عند درجة حرارة صفر مئوي ونسبة رطوبة ٩٠-٩٥ بالإضافة إلى يومين على الرف في درجة حرارة الغرفة، لثلاثة أصناف من عنب المائدة المنتجة محليا وهي "الحجازي"، "البياضي" و " الرومي الأحمر ". وأظهرت النتائج أن العنب البياضي كان الأقل تلفاً وفقداناً للوزن بالنسبة للأصناف الأخرى. وبالمقارنة بفترة ما قبل التخزين، كان المحتوى الكلي للسكريات الصلبة الذائبة مرتفع في "الرومي الأحمر"، ومتذبذب في "الحجازي" ولم يتغير في البياضي أثناء التخزين. ووجد أن المحتوى الكلي للسكريات الصلبة الذائبة كان الأعلى في الحجازي مقارنة بالأصناف الأخرى. وكانت الحموضة أعلى في "الرومي الأحمر" و "البياضي" ولكنها أقل في "الحجازي" بعد التخزين. وانخفضت صلابة الثمار أثناء التخزين وكانت أعلى في البياضي من الأصناف الأخرى. وظل تركيز الفينولات الكلية للحجازي مستقرا بعد ٢٥ يوما، ولكنه كان أعلى بعد ٤٠ يوما من التخزين. أيضاً، كان تركيز الفينولات الكلية في "الرومي الأحمر"، أعلى بعد ٢٥ و ٤٠ يوما من التخزين، لكنه ظل مستقرا في "البياضي". ووجد أن محتوى "الرومي الأحمر" من الفينولات الكلية أعلى بعد ٢٥ يوما من التخزين بالمقارنة مع الأصناف الأخرى. وكان تركيز مجموعة الفلافونيدات في "الحجازي" و "البياضي" مستقرا أثناء التخزين، لكنه كان أعلى بعد ٢٥ و ٤٠ يوما من التخزين في "الرومي الأحمر" مقارنة بما قبل التخزين. في البداية، كان تركيز مجموعة الفلافونيدات متساوياً بين الأصناف، ولكن كان أعلى في "الرومي الأحمر" بعد ٢٥ و ٤٠ يوما من التخزين. أيضاً، وجد أن تركيز الترانس رسفيراترول (trans-resveratrol) كان مستقراً في "الحجازي"، وتذبذب في "الرومي الأحمر" وانخفض في "البياضي" أثناء التخزين. وانخفض تركيزا الترانس بايسيد (trans-piceid) وفيتامين ج أثناء التخزين وكانت أعلى في البياضي من الأصناف الأخرى. انخفضت قيم ال IC50 للقدرة المضادة للأكسدة المقاسة بطريقة (DPPH) أثناء التخزين عن ما قبل التخزين مع عدم وجود فروق معنوية بين الأصناف. في حين أن القدرة المضادة للأكسدة والمقاسة بطريقة (ABTS) كانت أقل بعد ٤٠ عنها بعد ٢٥ يوما من فترة التخزين وما قبل التخزين. وأظهرت الدراسة أن "الرومي الأحمر" ذو قدرة مضادة للأكسدة أعلى من الأصناف الأخرى. أيضاً، كان هنالك تغيرات في نشاط الإنزيمات المضادة للأكسدة بيروكسيديز، بولى فينول أكسيديز، بولى جلاكترونيز، بين الأصناف المختلفة وأثناء مراحل التخزين. وتم تقييم التغير في خصائص الجودة، المركبات المضادة للأكسدة، القدرة المضادة للأكسدة، والنشاط الانزيمي أثناء التخزين البارد في أصناف عنب المائدة المستوردة المسوقة بالمملكة العربية السعودية (الرد جلوب من لبنان، جنوب افريقيا أو إيطاليا، ميشيل بيرالي من إيطاليا، بيرلينكا من جنوب أفريقيا، التومسون اللابذري من جنوب افريقيا أو إيطاليا، ماليسا من أسبانيا، شقرونا اللابذري من إيطاليا)، أظهرت النتائج تبيان واضح في صفات الجودة كالفقد في الوزن، التالف، والصلابة، والسكريات الصلبة الذائبة، والحموضة بين هذه الأصناف وخلال مدة التخزين. زاد تركيز فيتامين ج أثناء التخزين في 'ماليسا' لكنه ظل مستقرا في 'رید جلوب' (جنوب أفريقيا)، 'بيرلينكا'، 'تومسون اللابذري' (جنوب أفريقيا) و 'شقرونا اللابذري'. وأظهرت الأصناف 'ميشيل بيرالي' و 'رید جلوب' (إيطاليا) أعلى محتوى من فيتامين ج أثناء التخزين. زادت الفينولات الكلية أثناء التخزين في جميع الأصناف باستثناء "رید جلوب" (لبنان) و ماليسا و "شقرونا اللابذري". وأعطى كل من صنف الرد جلوب اللبناني والإيطالي والميشيل بيلاري أعلى تركيز للفينولات الكلية. أيضاً زادت مجموعة الفلافونيدات أثناء التخزين في "رید جلوب" (جنوب أفريقيا)، و "ميشيل بيرالي"، و "بيرلينكا"، و "تومسون اللابذري" (جنوب أفريقيا)، ولكنه ظل مستقرا في "تومسون اللابذري" (إيطاليا) و " شقرونا اللابذري " بعد ٢٠ و ٣٥ يوما من التخزين. وأظهر "رید جلوب" (لبنان) أعلى تركيز من مجموعة الفلافونيدات عن الأصناف الأخرى، بينما أعطى 'ميشيل بيرالي' أعلى تركيز بعد ٥٠ يوما من التخزين. وانخفض تركيز الترانس رسفيراترول بشكل حاد خلال التخزين في "بيرلينكا" لكنه ظل مستقرا نسبيا في "رید جلوب" (لبنان) و " تومسون اللابذري " (إيطاليا) و "ماليسا" و " شقرونا اللابذري " وتذبذب في "رید جلوب" جنوب أفريقيا. وكان للصنف "بيرلينكا" تركيز عالي من الترانس رسفيراترول بعد ٢٠ يوما من التخزين، في حين أن "رید جلوب" (جنوب أفريقيا) كان أعلى بعد ٣٥ يوما من التخزين. وحاز "ميشيل بيرالي" على أعلى تركيز من الترانس رسفيراترول بعد ٥٠ يوما من التخزين مقارنة بالأصناف الأخرى. وانخفض تركيز الترانس بايسيد أثناء التخزين لكلٍ من "رید جلوب" (جنوب أفريقيا)، "بيرلينكا"، "ماليسا" و " شقرونا اللابذري "؛ لكنه تذبذب في "رید جلوب" (إيطاليا) و "ميشيل بيرالي" و " تومسون اللابذري " (إيطاليا). بينما ظل "رید جلوب" (لبنان) مستقرا

نسبيا حتى اليوم ٣٥ ثم ارتفع في نهاية مرحلة التخزين. وحاز "بيرلينكا" على أعلى تركيز من الترانس بايسيد بعد ٢٠ و ٣٥ يوما من التخزين. في حين أنه بعد ٥٠ يوما من التخزين، أعطى "ريد جلوب" (لبنان) و "ميشيل بيرالي" تركيزا أعلى من الأصناف الأخرى. انخفضت قيم ال IC50 للقدرة المضادة للأكسدة المقاسة بطريقة (DPPH) و ABTS أثناء التخزين لمعظم الأصناف في حين ظلت مستقرة نسبياً للأصناف الأخرى. وتختلف قدرة مضادات الأكسدة كثيراً اعتماداً على نوع الصنف وطريقة الفحص. وقد لوحظ اختلاف كبير في نشاط الإنزيمات المضادة للأكسدة بيروكسيديز، بولى فينول أكسيديز، بولى جلاكترونيز والزايلانيز بين الأصناف المختلفة أثناء التخزين. وكانت نسبتي النيتروجين والبروتين أعلى في "بيرلينكا" في حين كان البوتاسيوم أعلى في "ريد جلوب" (إيطاليا) و " شقرونا اللابذري " مقارنة بالأصناف الأخرى. وتم تقييم معاملات الارتباط بين المتغيرات المختلفة ومناقشتها. في الموسمين المتعاقبين ٢٠١٤ و ٢٠١٥، تم تقييم التغيرات في المركبات الفينولية، والقدرة المضادة للأكسدة ونشاط الإنزيمات في قشور العنب "البياضي" خلال مراحل النمو. واتبع نمو الثمار منحنى نمو نموذجي، وتوافقت مرحلة ما قبل اكتمال النمو مع بداية مرحلة النمو البطيء. ارتفع تركيز الفينولات الكلية تدريجيا خلال نمو الثمار ووصلت إلى ٠,٦٧ و ١,٣٤ غرام/كغ في مرحلة النضج لعام ٢٠١٤ و ٢٠١٥، على التوالي. وانخفض تركيز مجموعة الفلافونيدات تدريجيا خلال النمو مع زيادة طفيفة في مرحلة النضج لتصل إلى ٠,٥٩ و ٠,٣٨ غرام/ كغ لعامي ٢٠١٤ و ٢٠١٥ على التوالي. وأظهر تركيز الفينولات الكلية قيم أعلى في عام ٢٠١٥ مقارنة مع موسم ٢٠١٤، على النقيض من مجموعة الفلافونيدات. وكان لكلٍ من الترانس رسفيراترول والترانس بايسيد تركيزات أعلى في وقت مبكر من هذا الموسم، ولكن انخفضت تدريجيا خلال النمو مع زيادة خلال مرحلة النضج، ومثلت ٠,٢٨ و ٠,٢٦ ملغ/ كغ للترانس رسفيراترول و ١,٣٩ و ١,١٢ ملغ/ كغ لللترانس بايسيد، لموسم ٢٠١٤ و ٢٠١٥، على التوالي. وكان مستوى الترانس بايسيد أعلى بكثير من الترانس رسفيراترول خلال النمو والنضج في كلا الموسمين. ولوحظ زيادة قيم ال IC50 للقدرة المضادة للأكسدة تدريجيا أثناء النمو والنضج. وازداد نشاط إنزيم بيروكسيديز تدريجيا ليصل إلى ذروته عند مرحلة ما قبل اكتمال النمو مع تذبذب طفيف أثناء النضج. بينما كان نشاط إنزيم بولي فينول أكسيديز مرتفع في البداية ثم تتذبذب ثم انخفض خلال النضج. ولوحظ زيادة تدريجية في نشاط بولى جلاكترونيز إلى الحد الأقصى في ٢٠ يوما بعد مرحلة ما قبل اكتمال النمو ثم انخفض عند النضج. في حين كان نشاط زايلانيز أعلى في بداية الموسم، لكنه انخفض بشكل حاد خلال النمو، ثم ازداد خلال فترة النضج. وتم دراسة متغيرات جودة الثمار ومضادات الأكسدة ونشاط الإنزيمات في صنف العنب البياضي المعامل برذاذ حمض الساليسيليك (٤,٠ مل مول) وحمض الجبريليك (٣٠ مغ/ل) قبل الحصاد خلال موسمي ٢٠١٤ و ٢٠١٥. وكان لرش حمض الجبريليك تأثير في زيادة وزن الثمار والطول والعرض مقارنة مع حمض الساليسيليك ومعاملة التحكم. وكان لرش حمض الساليسيليك تأثير في خفض طول الثمار والعرض مقارنة مع معاملة التحكم. ولوحظ زيادة لكلٍ من وزن العنقود والطول المعامل برش كل من حمض الساليسيليك والجبريليك مقارنة بمعاملة التحكم. في حين لم يحدث أي تغيير لمجموع السكريات الصلبة الذائبة نتيجة المعاملة بالأحماض، ولكن كان تركيز السكريات الصلبة الذائبة أعلى في موسم ٢٠١٤ من ٢٠١٥. وكانت الحموضة أعلى في الثمار المعاملة بالأحماض مقارنة بمعاملة التحكم لموسم ٢٠١٤ عن ٢٠١٥. وكانت نسبة السكريات الصلبة الذائبة إلى الحموضة أقل في حمض الساليسيليك من الجبريليك ومعاملة التحكم. وكانت صلابة الثمار أقل في العينات المعاملة بأحماض الساليسيليك والجبريليك من معاملة التحكم وكانت أعلى في موسم ٢٠١٤ من ٢٠١٥. وكانت تركيزات الفينولات والفلافونيدات الكلية أعلى في العينات المعاملة بالأحماض من معاملة التحكم. وكان هنالك زيادة في تركيز الترانس رسفيراترول، بينما انخفض تركيز الترانس بايسيد بالمعاملة بحمض الساليسيليك مقارنة بحمض الجبريليك ومعاملة التحكم. وكان تركيز الفينولات الكلية أعلى في عام ٢٠١٥ من موسم ٢٠١٤، على النقيض من مجموعة الفلافونيدات والترانس سفيراترول. ووجد أن هنالك زيادة في تركيز فيتامين ج بواسطة رش حمض الجبريليك مقارنة مع حمض الساليسيليك ومعاملة التحكم حيث كان أعلى في موسم ٢٠١٥ من عام ٢٠١٤. وكان هنالك زيادة في نشاط إنزيمات بيروكسيديز، بولي فينول أكسيديز، بولى جلاكترونيز والزايلانيز إثر المعاملة بحمض الجبريليك بالمقارنة مع حمض الساليسيليك ومعاملة التحكم. في حين أن المعاملة بحمض الجيبريليك والساليسيليك أدت إلى خفض نشاط كلٍ من إنزيمات البيروكسيديز والبولي فينول أكسيديز مقارنة بمعاملة التحكم. وكان لأثر المعاملة بحمضي الجبريليك والساليسيليك نتيجة في خفض القدرة المضادة للأكسدة IC50 عن معاملة التحكم. وكان تركيز النيتروجين والفوسفور والبوتاسيوم والبروتينات أعلى في معاملات حمض الجبريليك والساليسيليك مقارنة بمعاملة التحكم. في الختام، يمكن استخدام رش ما قبل الحصاد لأحماض الجبريليك والساليسيليك لتحسين الجودة الشاملة لثمار عنب "البياضي". وقد تكون هذه المعلومات مفيدة لمربى ومنتجي العنب، أخصائيين التغذية والمستهلكين.

Quality, Antioxidants and Enzymes Activity of Table Grapes as Affected by Cultivar, Developmental Stage, Growth Regulators and Storage

By

Abdulaziz Mohammed Alrashdi

Supervised By

Prof. Dr. Adel D. Al-Qurashi

Prof. Dr. Mohamed A. Awad

Abstract

Grapes are considered as good source for bioactive antioxidants intake that largely contribute to human health. Changes in berry quality, antioxidant compounds, antioxidant capacity and enzymes activity during storage (0 ^{o}C ±1 and 90–95% RH plus 2 days of shelf life) of three local table grape cultivars 'Hegazi', 'El-Bayadi' and 'Red Romy' were evaluated. 'El-Bayadi' showed lower decay and weight loss percentage than other cultivars. Compared to initial, total soluble solids (TSS) content increased in 'Red Romy', fluctuated in 'Hegazi' and not changed in 'El-Bayadi' during storage. TSS was higher in 'Hegazi' than other cultivars. Titratable acidity (TA) was higher in 'Red Romy' and 'El-Bayadi' but lower in 'Hegazi' after storage than initial. Berry firmness decreased during storage and was higher in 'El-Bayadi' than other cultivars. Total phenols concentration of 'Hegazi' remained stable after 25 days but was higher after 40 days of storage than initial. In 'Red Romy', it was higher after 25 and 40 days of storage than initial, but remained stable in 'El-Bayadi'. After 25 days of storage, 'Red Romy' showed higher total phenols than other cultivars. Total flavonoids concentration in 'Hegazi' and 'El-Bayadi' remained stable during storage, but was higher after 25 and 40 days of storage in 'Red Romy' than initial. Initially, total flavonoids was similar among cultivars, but was higher in 'Red Romy' after 25 and 40 days of storage than initial. *trans*-resveratrol concentration remained stable in 'Hegazi', fluctuated in 'Red Romy' and decreased in 'El-Bayadi' during storage. *trans*-piceid and vitamin C concentrations decreased during storage and were higher in 'El-Bayadi' than other cultivars. Antioxidant capacity (DPPH IC_{50}) decreased during storage compared to initial with no differences among cultivars. While, antioxidant capacity (ABTS IC_{50} values) was lower after 40 than after 25 days of storage and initial. 'Red Romy' showed higher antioxidant capacity than other cultivars. Peroxidase (POD), polyphenoloxidase (PPO) and polygalacturornase (PG) activities greatly changed among cultivars and during storage. Changes in berry quality, antioxidant compounds, antioxidant capacity and enzymes activity during storage of imported table grape cultivars ('Red Globe' from Lebanon, South Africa and Italy, 'Michele Palieri' (Italy), 'Barlinka' (South Africa), 'Thompson Seedless' from South Africa and Italy, 'Melissa' (Spain) and 'Seedless Sugraone' (Italy)) marketed in Saudi Arabia were evaluated. Great variations in regular quality attributes (decay, weight loss, firmness, TSS and TA) were detected during storage and among cultivars. Vitamin C concentration increased during storage in 'Melissa' but it remained stable in 'Red Globe' (South Africa), 'Barlinka', 'Thompson Seedless' (South Africa) and 'Seedless Sugraone'. 'Michele Palieri' and 'Red Globe' (Italy) showed the highest vitamin C during storage. Total phenols concentration increased during storage in all cultivars except for, 'Red Globe' (Lebanon), 'Melissa' and 'Seedless Sugraone'. 'Red Globe' from both Lebanon and Italy and 'Michele Palieri' showed the highest phenols concentration. Total flavonoids concentration increased during storage in 'Red Globe' (South Africa), 'Michele Palieri', 'Barlinka' and 'Thompson Seedless' (South Africa) but it remained stable in 'Thompson Seedless' (Italy) and 'Seedless Sugraone'. After 20 and 35 days of storage, 'Red Globe' (Lebanon) showed higher total flavonoids concentration than other cultivars, but 'Michele Palieri' gave the highest after 50 days of storage. *trans*-resveratrol concentration sharply decreased during storage in 'Barlinka' but it remained relatively stable in 'Red Globe' (Lebanon), 'Thompson Seedless' (Italy), 'Melissa' and 'Seedless Sugraone' and fluctuated in 'Red Globe' (South Africa). After 20 days of storage, 'Barlinka' showed the highest *trans*-resveratrol concentration while, 'Red Globe' (South Africa) was the highest after 35 days of storage. After 50 days of storage, 'Michele Palieri' retained higher *trans*-resveratrol concentration than other cultivars. *trans*-picied concentration decreased during storage in 'Red Globe' (South Africa), 'Barlinka', 'Melissa' and 'Seedless Sugraone' but it fluctuated in 'Red Globe' (Italy), 'Michele Palieri' and 'Thompson Seedless' (Italy). While, in 'Red Globe' (Lebanon), it remained relatively stable until day 35 and then increased at the end of storage. After 20 and 35 days of storage, 'Barlinka' showed the highest *trans*-picied concentration. While, after 50 days of storage, 'Red Globe' (Lebanon) and 'Michele Palieri' gave higher *trans*-picied concentration than other cultivars. Antioxidant capacity (IC_{50} value) estimated by DPPH and ABTS assays decreased (higher IC_{50} value) during storage in most cultivars but remained stable with fluctuation in some others. Antioxidant capacity greatly varied upon cultivar and assay method. Peroxidase, polyphenoloxidase, polygalacturornase and xylanase enzymes activity greatly varied during storage and among cultivars. Nitrogen and protein percentages were higher in 'Barlinka' while, potassium was higher in 'Red Globe' (Italy) and 'Seedless Sugraone' than other cultivars. The correlation coefficients among the measured parameters were evaluated and discussed. In two successive seasons 2014 and 2015, changes in phenolic compounds, antioxidant capacity and enzymes activity in 'El-Bayadi' table grape skin during development were evaluated. The growth of berries followed a typical double sigmoid curve, and veraison stage corresponded to the inception of the slow growth phase. Total phenols concentration gradually decreased during berry development reaching 0.67 and 1.34 g Kg^{-1} at ripening stage for 2014 and 2015 season, respectively. Total flavonoids concentration gradually decreased during growth with a slight increase at ripening stage reaching 0.59 and 0.38 g Kg^{-1} for 2014 and 2015 season, respectively.

Total phenols concentration showed higher values in 2015 than 2014 season, in contrast to total flavonoids. Both *trans*-resveratrol and *trans*-picied concentrations were highest early in the season, but gradually decreased during growth with an increase during ripening, representing 0.28 and 0.26 mg Kg^{-1} for *trans*-resveratrol, and 1.39 and 1.12 mg Kg^{-1} for *trans*-picied, for 2014 and 2015 season, respectively. The level of *trans*-picied was much higher than that of *trans*-resveratrol during growth and ripening in both seasons. Antioxidant capacity gradually increased (lower IC_{50} values of DPPH and ABTS) during growth and ripening. Peroxidase (POD) activity gradually increased to a peak at veraison with a slight fluctuation during ripening. While, polyphenoloxidase (PPO) activity initially increased, slightly fluctuated and then decrease during ripening. Polygalacturonase (PG) activity gradually increased to a maximum at 20 days after veraison and, then decrease at ripening. While, xylanase activity was highest early in the season, but sharply decreased during growth and, then increased during veraison and ripening. Berry quality, antioxidant compounds, antioxidant capacity and enzymes activity of 'El-Bayadi' table grapes cultivar at harvest as affected by preharvest spray of salicylic acid (SA, 4.0 mM) and gibberellic acid (GA_3, 30 mg/L) were evaluated during 2014 and 2015 seasons. GA_3 spray increased berry weight, length and width compared to SA and control treatments. SA spray decreased berry length and width compared to control. Both cluster weight and length increased by SA and GA_3 compared to control. TSS content was not affected by treatments, but was higher in 2015 than 2014 season. TA was higher at GA_3 and SA treatments than control and was higher in 2014 than 2015 season. TSS/acid ratio was lower at SA than GA_3 and control treatments. Berry firmness was lower at SA than GA_3 and control treatments and was higher in 2014 than 2015 season. Total phenols and flavonoids concentrations were higher at SA and GA_3 treatments than control. *trans*-resveratrol concentration increased, while *trans*-piceid decreased by SA spray compared to GA_3 and control treatments. Total phenols concentration was higher in 2015 than 2014 season, in contrast to total flavonoids and *trans*-resveratrol. Vitamin C concentration increased by GA_3 spray compared to SA and control and was higher in 2015 season than 2014. Peroxidase (POD) polyphenoloxidase (PPO), polygalacturonase (PG) and xylanase activities increased by GA_3 spray compared to SA and control. While, SA spray decreased both POD and PPO activities compared to control. Both SA and GA_3 spray lowered antioxidant capacity (higher DPPH IC_{50} values) than control. Nitrogen, phosphorus and potassium, and protein concentrations were higher at SA and GA_3 treatments than control. In conclusion, preharvest spray of SA and GA_3 could be used to improve the overall quality 'El-Bayadi' table grapes. Such information might be useful for table grape breeders, growers, nutritionists and consumers.