Study of the basic chemical composition and some biological compounds in carob seeds

Dr.Ramez Mohammad*
Dr.Yasser Qarahili**
Hussein Youssef***

(Received 18 / 1 / 2024. Accepted 17 / 3 /2024)

□ ABSTRACT □

Ceratonia siliqua, commonly known as carob, is considered one of the important fruit-bearing trees with distinctive characteristics renowned in Asia and Africa. Carob fruits consist of pulp and seeds that contain vital components. Carob is widely used in various food industries as an antioxidant, thickener, stabilizer, emulsifier, and also as a cocoa substitute, it is used in the bakery industry.

In this study, the chemical components of Syrian carob seeds, collected from carob trees at Tishreen University, were examined. The moisture content in the seeds was estimated and found to be 0.06 ± 8.04%. The remaining components were determined based on 100 grams of dry weight. The protein content was measured to be 0.05 ± 29.98%, the lipid content was 0.06 ± 3.95%, the fiber content was 0.1 ± 12.77%, the ash content was 0.02 ± 3.81%, the acidity based on oleic acid was 0.07 ± 5.01%, the total sugar content was 0.01 ± 3.65%, and Polyphenols were estimated on the basis of mg gallic acid per gram of dry seeds and their value was 0.01 ± 22.37%. As for the antioxidant capacity, it was measured as 0.32 ± 71.36 using the Di Phenyl Picryl Hdrazyl (DPPH) method and 1.15 ± 699.33 using the Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP) method.

Keywords: Carob, FRAP, Carob pods, DPPH, Chemical Components.

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

* **Professor, Department of Food Science, , Faculty of Agricultural Engineering, Tishreen University Lattakia, Syria**
****Associate Professor, Department of Food Technology, , Faculty of Technical Engineering, Tartous University, Tartous, Syria**
*****Postgraduate student, Department of food Science, , Faculty of Agricultural Engineering, Tishreen University, Lattakia , Syria.**

دراسة التركيب الكيميائي الأساسي وبعض المركبات الحيوية في بذور الخرنوب

د. رامز محمد*

د. ياسر قرحيلي**

حسين يوسف***

(تاريخ الإيداع 18 / 1 / 2024. قبل للنشر في 17 / 3 / 2024)

□ ملخّص □

يعتبر الخرنوب *Ceratonia siliqua* أحد أهم الأشجار المثمرة ذات الخصائص المميزة المشهورة في آسيا وأفريقيا تتألف ثمار الخرنوب من لب وبذور تحتوي على مكونات حيوية هامة. يستخدم الخرنوب على نطاق واسع في مختلف الصناعات الغذائية كمضاد للأكسدة ومثخن ومثبت وكعامل مستحلب وأيضا كبديل للكاكاو ويدخل في صناعة المخبوزات.

تم في هذا البحث دراسة المكونات الكيميائية في بذور الخرنوب السوري الذي تم جمعه من أشجار الخرنوب في ريف مدينة اللاذقية. حيثُ تم تقدير نسبة الرطوبة في البذور وكانت النسبة 0.06 ± 8.04 % وتم تقدير باقي المكونات على أساس 100 غ وزن جاف. حيث كانت نسبة البروتين 0.05 ± 29.98 % ونسبة الليبيدات 0.06 ± 3.95 % ونسبة الألياف 0.1 ± 12.77 % ونسبة الرماد 0.02 ± 3.81 % ونسبة الحموضة التنقيطية على أساس حامض أوليبك 0.07 ± 5.01 % ونسبة السكريات الذائبة الكلية 0.01 ± 3.65 %، وقدرت البولي فينولات على أساس ملغ حمض غاليك لكل غرام بذور جاف وكانت قيمتها 0.01 ± 22.37 %، أما بالنسبة للقدرة المضادة للأكسدة فكانت 0.32 ± 71.36 حسب طريقة DPPH Di Phenyl Picryl Hdrazyl، وكانت 1.15 ± 699.33 حسب طريقة FRAP Ferric Reducing Antioxidant Power.

الكلمات المفتاحية: الخرنوب، FRAP، قرون الخرنوب، DPPH، المكونات الكيميائية.

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

*أستاذ، قسم علوم الأغذية، كلية الهندسة الزراعية، جامعة تشرين، اللاذقية. سورية

**أستاذ مساعد، قسم تقانة الأغذية، كلية الهندسة التقنية، جامعة طرطوس، طرطوس. سورية

***طالب ماجستير – قسم علوم الأغذية، كلية الهندسة الزراعية، جامعة تشرين، اللاذقية. سورية

مقدمة:

نبات الخرنوب (Carob) عبارة عن شجرة حراجية دائمة الخضرة معمرة تتمتع بمقاومة عالية للجفاف ومقاومة محدودة للبرودة [1]، وتعتبر ثنائية المسكن مع بعض الحالات النادرة تكون مخنثة وأحادية المسكن [1]، ينتمي الخرنوب إلى رتبة *Rosales* من فصيلة *Leguminoseae* تحت فصيليه *Caesalpinioideae* جنس *Ceratonia* نوع *siliqua* [1]. الاسم العلمي للخرنوب *Ceratonia siliqua* L مشتق من الكلمة اليونانية "*Cera*"، والتي تشير إلى شكل الثمرة المشابه للقرن، والكلمة اللاتينية "*siliqua*"، التي تشير إلى القرن الصلب. المناطق الغربية من آسيا هي موطنها الأصلي، وانتشرت بعدها في حوض البحر الأبيض المتوسط والساحل الغربي لأمريكا وجنوب أفريقيا والمناطق الجنوبية من أستراليا. وفي الوقت الحاضر يتم زراعتها على نطاق واسع في منطقة البحر الأبيض المتوسط [2]، حيثُ تعتبر أشجار الخرنوب ذات أهمية اقتصادية وبيئية كبيرة في هذه المنطقة. ووفقًا لتقديرات منظمة الأغذية والزراعة للأمم المتحدة (FAO)، انخفض إنتاج الخرنوب عالمياً من 165,990 طن في عام 2013 إلى 136,612.75 طن في عام 2018. وتعد البرتغال وإيطاليا والمغرب وتركيا أكبر منتجي الخرنوب خلال أعوام 2015 إلى 2018 [1,3].

تعتبر الثمار (القرون) قابلة للأكل وتكون مستطيلة الشكل ومضغوطة، مستقيمة أو منحنية، طولها وعرضها وسمكها يبلغ 10–30 و1.5–3.5 و1 سم على التوالي. تكون القرون خضراء اللون وتتحول إلى اللون البني الداكن وتتجعد وتكتسب مظهرًا جلديًا عند النضج، تتكون الثمرة من جزأين رئيسيين: اللب ويشكل نسبة 90% والبذور وتشكل نسبة 10% من مجمل الثمرة [4]. تتوضع البذور بشكل عرضي في القرن وتكون مغلفة بلب الثمرة المحاطة بغشاء خارجي جلدي القوام. تتفاوت الخصائص المورفولوجية للقرون مثل اللون والكثافة والأبعاد ونسبة البذور إلى اللب والشكل والحجم بناءً على التنوع الجغرافي والبيئي [4].

إن القيمة التجارية المتزايدة للخروب أثارت اهتمامًا أكبر بهذه الأشجار، حيثُ تم زراعة الخرنوب على نطاق واسع وتستخدم ثمارها بشكل كبير في صناعة الأغذية، ويمثل اللب الجزء الرئيسي وكذلك البذور التي تستخدم بشكل رئيسي لإنتاج شراب ومسحوق بذور الخرنوب وهو المكون الأكثر قيمة في قرون الخرنوب، حيث يشكل 10 إلى 20% من وزنها [5,6]. يعد الصمغ المستخلص من بذور الخرنوب مهم جداً في صناعة المنتجات الصيدلانية ومنتجات التجميل [7,8]. وتستخدم قرون الخرنوب كمحلي طبيعي وبديل للكاكاو. حيثُ يتوفر الخرنوب تجاراً في شكل رقائق ومسحوق وشراب ومستخلصات وحبوب غذائية، ويوفر سعرات حرارية منخفضة مع كمية كبيرة من المركبات الحيوية النشطة (البولي فينولات والفلافونويدات والألياف الغذائية والتانينات وغيرها) والفيتامينات والمعادن مثل الكالسيوم والصوديوم والفوسفور والزنك والسيلينيوم [9]. تعتبر البذور مخزنًا للمواد الغذائية الهامة حيث تحتوي على صمغ بذور الخرنوبLocust Bean Gum (E-410) LBG الذي يستخدم على نطاق واسع في صناعات الأغذية كمثخن ومثبت. وكذلك تعمل الألياف الغذائية والبولي فينولات الموجودة في الخرنوب على منع زيادة الكولسترول الضار في الدم (LDL) [22]، مما يقلل من خطر الأمراض القلبية والأوعية الدموية والسكتات الدماغية وارتفاع ضغط الدم وتصلب الشرايين [10,11]. أثبتت مستخلصات الخرنوب فعالية كبيرة في علاج مرض السكري [12] وتحسين الجهاز الهضمي لاحتوائها على التانينات والألياف بحيث تخفف هذه المركبات الإمساك وتساعد في المحافظة على الوزن من خلال زيادة الأحساس بالشبع [13]. تعزى الخصائص المضادة للأكسدة وللبروتينات الورمية وللسرطان إلى البولي فينولات والفلافونويدات التي تقاوم الأكسدة وتحمي من أنواع مختلفة من السرطانات [14,15]. علاوة على ذلك، يعتبر الخرنوب خاليًا من الغلوتين والكافيين والتيرامين، مما يجعله بديلاً فعالاً للكاكاو لمرضى السيلياك عند الأطفال

والأشخاص الحساسين للكافيين ومرضى الصداع النصفي [16]. توفر ملعقتان كبيرتان من الخرنوب 42 ملغ من الكالسيوم، وهو معدن أساسي لصحة العظام ووظائف الأعصاب والقلب الطبيعية وبالتالي يعالج هشاشة العظام [17]. ونتيجة لعدم احتواء الخرنوب على أكسالات، فلا يحدث ربط للكالسيوم وبالتالي يقلل من مخاطر تشكل حصوات الكلى [18].

الدراسة المرجعية:

تعتبر قرون الخرنوب مصدرًا لمنتجين أساسيين: لب الخرنوب وبذور الخرنوب. حيث يتم معالجتها للحصول على منتجات وظيفية متعددة، تتميز ثمار الخرنوب بمحتواها الغذائي الغني من السكريات والألياف الغذائية والمعادن والفيتامينات ومجموعة متنوعة من البولي فينولات مما يجعلها غذاءً وظيفيًا. ووفقًا للدراسات السابقة، تحتوي حبوب الخرنوب على السكريات، حيث تتراوح بين 40–55 غ/100 غ من الوزن الجاف في أصناف مختلفة. وفيما يتعلق بتركيب السكر، تحتوي حبوب الخرنوب بشكل رئيسي على سكروز بتركيز يصل إلى 52 غ/100 غ من الوزن الجاف، في حين تتراوح تراكيز الفركتوز والجلوكوز بين 1.8–12.5 غ/100 غ من الوزن الجاف و1.8–10.2 غ/100 غ من الوزن الجاف على التوالي. وتم تأكيد وجود مجموعة من السكريات ذات الخواص الوظيفية في بذور الخرنوب، مثل الدي بينيتول (3–O–ميثيل–D–كيرو–إينوزيتول) وهو من السكريات الوظيفية الرئيسية في بذور الخرنوب، يتراوح تركيزه ضمن المجال (1.0 إلى 8.5 غ / 100 غ$^{-1}$ غ صافي) تبعاً للعوامل الوراثية والبيئية. تحتوي الأصناف البرية على محتوى أعلى من الدي بينيتول من الأصناف الأخرى [21]. تكمن الأهمية الكبيرة للدي بينيتول في استخداماته للدلالة على استخدام بذور الخرنوب كبديل للكاكاو [22]. تم أخيرًا فصل الدي بينيتول عن الخرنوب باستخدام استخلاص السوائل الفائقة الحرارة أو الاستخلاص بالموجات فوق الصوتية. تم اكتشاف كمية ضئيلة من البورنيسيتول (1–O–ميثيل–ميوينوزيتول) وD– (+) –كيرو–إينوزيتول وميو–إينوزيتول وأونونيتول (4–O–ميثيل–ميوينوزيتول) وسيكويتول (5–O–ميثيل–ميوينوزيتول) [23].

كذلك تحتوي ثمار الخرنوب على الألياف التي تتراوح بين 30% إلى 40% من وزن الثمرة [24]. وأكثر من 70% من ألياف الخرنوب تكون غير قابل للذوبان وتشمل البولي فينولات غير القابلة للذوبان والهيمى سيللوز واللجنين والسيللوز [4]. تتميز ألياف الخرنوب بارتفاع محتوها من البولي فينول عن مصادر الألياف الغذائية الأخرى. ويوجد أيضًا كمية قليلة من الألياف القابل للذوبان (حتى 10 غرامات لكل 100 غرام من ألياف الخرنوب) والتي تحتوي على نسبة عالية من الكربوهيدرات البسيطة. يحتوي السيللوز على آلاف وحدات الغلوكوز في سلسلة خطية مرتبطة بواسطة روابط $\beta(1-4)$، بينما يعتبر الهيمي سيللوز مركبًا ذو فروع. يتم العثور على أنواع فرعية مختلفة (العربينواكسيلانات، الجالاكتومانان، بيتا–جلوكانات) بناءً على أنواع النباتات. ووفقًا لـ Owen وآخرون، تحتوي ألياف الخرنوب على مجموعة متنوعة من المركبات الفينولية التي يتم ربطها بواسطة الرابطة الهيدروجينية والتفاعلات الهيدروفوبية والروابط التساهمية [25].

وتعتبر البولي فينولات مجموعة واسعة من المواد الموجودة في قرون وبذور الخرنوب. يتميز تركيب هذه المواد بوجود حلقات عطرية واحدة أو أكثر بدرجات متفاوتة من الجليكوزيلة والهيدروكسيلة والميثوكسيلة [29]. الفلافونويدات والتانينات الغالية والأحماض الفينولية هي الفئات الرئيسية للأحماض الفينولية الموجودة في ثمار الخرنوب. تتراوح تراكيز البولي فينولات في ثمار وبذور الخرنوب بين 45–5376 ملغ مكافئ حمض الغاليك لكل 100 غ وتتأثر بطرق الاستخراج والعوامل البيئية والوراثية [27]. وفقًا لـ Novotni وآخرين، ترتبط الفينولات في الخرنوب بروابط تساهمية مع ألياف النباتات، في حين يكون بعضها موجودًا على شكل متصل أو قابل للذوبان. اقترح Almanasrah وآخرون، أن

بذور الخرنوب مصدر جيد للفينولات التي يتم استخراجها باستخدام طرق مختلفة. وتراوح تراكيز حمض الغاليك بين 23.7–164.7 ملغ لكل 100 غ من ثمار الخرنوب، وبالتالي يعتبر مصدرًا غنيًا لحمض الغاليك بعد الكستناء والقرنفل. يتواجد حمض البنزويك ومشتقاته (حمض الجنتيزيك، حمض 4–هيدروكسي بنزويك، وحمض السيرنجيك) بكثرة في ثمار الخرنوب، في حين تكون تراكيز الأحماض السينامكية وحمض الكوماريك وحمض الكلوروجينيك وحمض الفوروليك منخفضة [28,30]. وتعتبر الفلافونويدات هي الفينولات الأكثر تنوعًا، حيث تحتوي على حلقتين عطريتين (X و Y) متصلتين عبر حلقة غير عضوية مؤكسجة تحتوي على 3 ذرات كربون مرتبطة بروابط C–C. استنادًا إلى حالة التأكسد للحلقة المركزية، يتم تصنيف الفلافونويدات إلى فلافونولات وأنثوسيانين وفلافونولات وفلافانونات وفلافونات وإيزوفلافونويدات. الفلافونولات (كامبفيرول، ميريسيتين، وكويرسيتين) ومشتقاتها (كويرسيتين، ميريسيتين، رامنوسايد) وفيرولات (أبيجينين، كريسوبيرويل، لوتيولين) وفلافانون (نارينجينين) وإيزوفلافون (جنيستين) موجودة بتراكيز منخفضة [22,31]. التانينات تشكل المجوعة الفريدة الأكثر ظهوراً من البولي فينولات التي تسهم في الطعم لثمار الخرنوب.

تم تصنيف التانينات Poly phenols إلى قابل للتحلل وغير قابل للتحلل (مكثفة). التانينات القابلة للتحلل المائي، وتسمى أيضًا الإيلاجيتانينات، وتانين الجالويل التي تتشكل عند استرة حمض الغال أو حمض الإيلاجيك مع الجلوكوز. التانينات المكثفة غير قابلة للتحلل وهي عبارة عن بوليمرات من بروانثوسيانيدينات [32]. يختلف محتوى التانينات في أجزاء مختلفة من فاكهة الخرنوب. تشتمل البذرة على أعلى تركيز من التانينات 16.2 ملغ من التانينات المكثف / غ و2.98 ملغ من التانينات القابلة للتحلل / غ، وتحتوي القرون على 2.75 ملغ من التانينات المكثفة / غ و0.95 ملغ من التانينات القابلة للتحلل / غ بينما توجد كميات ضئيلة في البذور [32].

يعتبر الصمغ المستخلص من حبوب الخرنوب (LBG) Locust (Carob) bean gum صمغاً غير متجانس يستخرج من بذور الخرنوب يُعرف صمغ الخرنوب بالجالاكتومانان [33]، وتصل نسبته إلى 85% من الصمغ الموجود في البذور. يعد الجالاكتومانان من السكريات المتعددات شكلة خطي يتكون من نواة من المانوز –(4–l)– ووحدة واحدة من الجالاكتوزيل المرتبطة كفرع جانبي من خلال روابط –(6–l) مثل البوليساكاريدات، ويصل الوزن الجزيئي الى حوالي 310,000 Da [33]. تشير التحاليل الكروماتوغرافية الى أن متوسط الوزن الجزيئي لصمغ الخرنوب يتراوح بين 0.3 إلى 2.0 مليون، تكون نسبة الجالاكتوز إلى المانوز بين 1:3.1 و1:3.9 [33].

وقد وجدت التراكيب المشتقة من LBG وتشكيلاتها المائية تطبيقات واسعة في صناعة الأغذية والصيدلة والطب الحيوي وصناعة المستحضرات التجميلية. يعود هذا الاستخدام الواسع إلى خصائصها الفيزيوكيميائية المرنة مثل اللزوجة والقابلية للانتفاخ. تذوب LBG إلى حد ما في الماء عند درجة حرارة الغرفة وتكون مستقرة جدًا في نطاق PH 3.5 إلى 11.0 [33]. لا تتأثر محاليل LBG بالأملاح المستخدمة بشكل شائع في صناعة الأغذية. تتركز المجالات الرئيسية للاستخدام في منتجات الألبان المتخمرة والجبن والصلصات والتدبيلات [33].

في الصناعات الغذائية، يتم استخدام LBG كمثبت/مثخن غذائي (E-410) في منتجات الألبان واللحوم والمخبوزات المختلفة. بالإضافة إلى ذلك، يتم استخدامه أيضًا في المنتجات الغذائية العلاجية والمكملات الغذائية نظرًا لمحتواه الوافر من العناصر الغذائية، ومع ذلك تختلف مستويات استخدامه في الأطعمة تبعًا للتطبيقات، حيث تتراوح نسبة الإضافة بين 0.2% و0.5% [34]. تشمل الأدوار التكنولوجية LBG في الأغذية زيادة فترة الصلاحية عن طريق ربط الماء، وتحسين القوام، والتأثير على تبلور المواد، ومنع الترسيب أو تكوين الكريمة، وتحسين خاصية الذوبان، ومنع

التفاعلات التآزرية وتحلل النشاء. حيثُ تعمل التفاعلات التآزرية بين LBG والبوليمرات الأخرى على تحسين القوام في المنتجات الغذائية ومنتجات الألبان والمخبوزات. أفادت دراسة أجراها Barbosa وآخرون [35] بأن تراكيب البوليمرات كازئينات–LBG تظهر خصائص استحلابية مهمة في ظروف PH مختلفة. وتُعزى هذه الخصائص الأستحلابية والتثبيتية إلى تفاعلات البروتين وعديدات السكر نتيجة للتفاعلات الكهروستاتيكية والروابط الهيدروجينية وقوى فان دير فالس. أوصت دراسة أخرى بأن LBG يحسن الخواص الريولوجية للبن الماعز ويحافظ على نشاط البادئ والبكتيريا المفيدة من نوع *Bifidobacterium spp*. وفقًا للدراسات السابقة التي قام بها Ravat وآخرون [36]، فإن LBG يحسن أيضًا بقاء البروبيوتيك في الجهاز الهضمي. ويُعد LBG مصدرًا للغالاكتومانان، والذي يُستخدم لمنع تشكل بلورات الثلج وتحسين خصائص انصهار الآيس كريم من خلال الحفاظ على حجم البلورات ولزوجة وقوام ودرجة انصهار المنتجات. أظهرت دراسة أجراها Chaves وآخرون [37] أن LBG يؤثر بشكل إيجابي على نسبة الهواء المحبوسة واللزوجة الظاهرة وخصائص الذوبان في منتج الآيس كريم المصنع من الحليب الماعز، وأن LBG يطيل وقت الذوبان ويحسن الخصائص الحسية في آيس كريم المنتجات الحيوانية والنباتة [38,39]. ويمكن استخدام LBG كبديل للدهون في منتجات الألبان ذات الدهون المنخفضة.

ويعد الخرنوب بديل طبيعي ورخيص للكاكاو بحيث يوجد بينهما العديد من أوجه التشابه، مما يجعل الخرنوب بديلاً مثاليًا للكاكاو [40]. يتم تقشير لب الخرنوب وطحنه ثم تحميصه لإنتاج مسحوق الخرنوب. يتم تحميص الخرنوب عند درجة حرارة 120–180 درجة مئوية لمدة 10–60 دقيقة حسب المنتج النهائي المطلوب [41]. أثناء التحميص، تحدث عملية الكرملة للسكريات وتفاعلات الاسمرار اللانزيمي "ميلارد" إلى ظهور الخواص المميزة مثل الرائحة والطعم واللون في مسحوق الخرنوب. وبالتالي إن استخدام مسحوق الخرنوب كبديل للكاكاو، يوفر العديد من المزايا مثل خلوه من الكافيين ومنشطات الثيوبرومين، وزيادة الألياف، وانخفاض الدهون، وقدرة ممتازة كمضاد للأكسدة [42,43]. وفي دراسة آجرها Akdeniz وآخرون [44]، تبينُ أن الخرنوب هو البديل الأمثل للكاكاو في خلطات الشوكولاتة الداكنة والحليب ولم تؤدي هذه الخلطات الى تغيرات محسوسة في الخصائص الحسية وقبول المستهلك. بحيث تعتبر شوكولاتة الخرنوب ذات قيمة غذائية عالية بسبب محتواها المنخفض من الدهون ومستوياتها العالية من الألياف الغذائية. وفي دراسة أخرى عن استبدال الكاكاو بالخرنوب في المنتجات الوظيفية، كان المنتج مقبولًا من قبل المستهلكين الذين يعانون من اضطرابات مرض السكري، أو مرض الاضطرابات الهضمية، مثل عدم تحمل الكافيين. حيث تم تطوير الخصائص الريولوجية في المنتجات الوظيفية بحيث أمكن استخدامها كبديل للحلويات ومنتجات المخابز [45]. أوصى Pawłowska وآخرون [46]. أن منتجات المخابز المستخدم بها الخرنوب لها خصائص غذائية عالية مع خصائص حسية جيدة مقارنة بمنتجات المخابز التي تحتوي على الكاكاو، حيثُ احتفظ الكعك المحتوي على دقيق الخرنوب بخصائص تركيبية وحسية مقبولة مع رائحة شبيهة بالكاكاو بسبب المركبات العطرية مثل الألدهيدات واللاكتونات والفيوران والبيرول. ومع ذلك، فإن الاستخراج العالي للدقيق فوق 70% يؤثر سلباً على كثافة الخليط وحجم الكعكة بسبب التركيز العالية للألياف الغذائية [42]. يمكن أيضًا استخدام مسحوق الخرنوب لصنع اللبن قليل الدسم بنكهة الشوكولاتة واللبن منخفض اللاكتوز مع نسبة عالية من الألياف للأفراد الذين لا يتحملون اللاكتوز [46].

وفي دراسة آخرا بذور الخرنوب تبينّ أنها تحتوي على صموغ وبروتينات وألياف غذائية ومعادن وبولي فينولات وهي خالية من الجلوتين. ويحتوي مسحوق الخرنوب على نسب عالية من حمض الفوليك والنياسين وفيتامينات E وB_6 و C و D، ومستويات منخفضة من فيتامينات A وB_2 وB_{12}. ويحتوي زيت مسحوق الخرنوب على 17 حمض دهني، حيث

تكون الأحماض الدهنية الأكثر شيوعًا حمض الأوليك وحمض اللينولييك وحمض البالميتيك وحمض الستياريك، وتشكل نسبة 40.45% و23.19% و11.01% و3.08% على التوالي [47].

وفي دراسة أجراها Mekhoukhe وآخرون، عن المركبات الكيميائية في بذور الخرنوب كانت نسبة الرطوبة 9.2±0.12%، ولوحظ ارتفاع في نسبة السكريات، وانخفاض في نسبة الألياف، والليبيدات، والرماد [26]. وفي دراسة آخرى أجراها يوسف وآخرون، بينت نتائج التحليل الكيميائي لمسحوق بذور الخرنوب الطازجة والمحمصة المستخدمة في تحضير المشروب أنه ذو قيمة غذائية عالية نظراً لمحتواه الجيد من البروتين والألياف وانخفاض محتواه من الليبيدات والكربوهيدرات [50].

طرائق البحث ومواده:

مادة البحث:

أستخدم لدراسة المكونات الكيميائية لبذور ثمار الخرنوب، ثمار خرنوب تم جمعها من ريف مدينة اللاذقية، خلال شهر آب من عام 2023 بحيث تم جمع القرون البنية والسليمة في مرحلة النضج والحصول على البذور وتجفيفها شمسياً لمدة خمسة أيام، ومن ثم وضعها في أكياس مخلاة من الهواء ووضعها بالثلاجة عند حرارة −6 درجة مئوية، تم طحن البذور جيدًا في مطحنة (Clatronic KSW 3307 Grinder) ثم تم غربلتها من خلال منخل 0.5 مم للحصول على مسحوق ناعم عند الحاجة.

طرائق البحث:

تم إجراء التقديرات باستخدام الطرق المرجعية حسب رابطة الكيميائيين التحليليين الرسميين AOAC [48].

تقدير النسبة المئوية للرطوبة في البذور: استخدمت طريقة التجفيف بالفرن عند درجة حرارة 1±105 درجة مئوية حيث تم حساب النسبة المئوية للرطوبة بتطبيق القانون التالي:

$$\text{الرطوبة \%} = \frac{\text{وزن العينة قبل التجفيف} - \text{وزن العينة بعد التجفيف وحتى ثبات الوزن}}{\text{وزن العينة قبل التجفيف}} \times 100$$

تقدير النسبة المئوية لليبيدات الكلية: استخدمت طريقة سوكسلت مع مذيب الهكسان حيثُ تم حسابها من خلال القانون التالي:

$$\text{الليبيدات \%} = \frac{\text{وزن البوتقة بعد الاستخلاص} - \text{وزن البوتقة نظيفة جافة}}{\text{وزن العينة الجافة}} \times 100$$

تقدير النسبة المئوية للبروتينات الكلية: استخدمت الطريقة غير مباشرة طريقة كلداهل عن طريق تقدير الأزوت ومن ثم الضرب بمعامل البروتين 5.75. وتم تقدير نسبة البروتينات الكلية من خلال القانون التالي:

$$\text{البروتين \%} = \frac{\text{الحجم المستهلك من HCL} * 0.1N * 1.4}{\text{وزن العينة الجافة}} \times 5.75$$

تقدير النسبة المئوية للرماد: استخدمت طريقة الترميد بالفرن عند درجة حرارة 550 درجة مئوية لمدة 3 ساعات حيثُ تم تقدير نسبة الرماد في العينات من خلال القانون التالي:

$$\text{الرماد \%} = \frac{\text{وزن البوتقة مع العينة قبل الترميد} - \text{وزن البوتقة مع العينة بعد الترميد}}{\text{وزن العينة الجافة}} \times 100$$

تقدير النسبة المئوية للسكريات الكلية: استخدمت الطريقة اللونية من خلال مفاعلة السكريات مع كاشف الأنثرون بوسط حمضي وقياس الامتصاصية باستخدام جهاز السبيكتروفوتومتر عند الطول الموجي 620 نانومتر حيثُ تم تقدير نسبة السكريات في العينات من خلال القانون التالي:

$$\text{السكريات \%} = \frac{\text{الامتصاصية الضوئية لمستخلص العينة*حجم مستخلص العينة*نسبة التمديد*100}}{\text{معامل الامتصاص المولي*وزن العينة الجاف بملغ*الحجم المأخوذ للتفاعل اللوني*1000}}$$

تقدير النسبة المئوية للحموضة الكلية: استخدمت طريقة المعايرة التنقيطية لمحلول من ماءات الصوديوم معلوم العيارية (N 0.01) بوجود دليل الفينول فيثالين. وتم تقدير نسبة الحموضة التنقيطية على أساس حمض أوليك في العينات من خلال القانون التالي:

$$\text{الحموضة \%} = \frac{\text{الحجم المستهلك من NaOH} * N0.01 * 282.46}{\text{وزن العينة الجافة}} \times 100$$

تقدير النسبة المئوية للألياف: استخدمت طريقة الغلي بالحامض والقلوي المخففين ومن ثم ترميد الباقي على ورقة الترشيح على أن تكون ورقة الترشيح عديمة الرماد. وتم تقدير نسبة الألياف في العينات من خلال القانون التالي:

$$\text{ألياف \%} = \frac{\text{وزن ورقة الترشيح مع الألياف قبل الترميد} - \text{وزن ورقة الترشيح مع المتبقي من الترميد}}{\text{وزن العينة الجافة}} \times 100$$

تقدير الفينولات الكلية: تم الاستخلاص باستخدام محلول الإيثانول المائي 80% وتم قياس إجمالي محتوى البولي فينول عند 765 نانومتر وفقًا لطريقة (Folin–Ciocalteu). تم التعبير عن النتائج ملغ حمض الغاليك (GAE) لكل جرام من الوزن الجاف (DWB) [26].

تقدير القدرة المضادة للأكسدة: استخدام لتقدير القدرة المضادة للأكسدة اختبارين وهما:

–قياس القدرة الاختزالية لإعادة الحديد(Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP :تم تنفيذ طريقة FRAP وتم تسجيل الامتصاصية عند 593 نانومتر وتم تقييم النتائج على أساس ميكرومول حديد ثنائي لكل 100غرام عينة $\mu molFe(\text{Ⅲ})/100g$ [26].

–فعالية الكبح الجذري Radical Scavenging Assay DPPH: تم تقييم فعالية الكبح الجذري DPPH لبذور الخروب وتم قياس الامتصاصية عند 517 نانومتر. ثنائي فينيل بيكريل هيدرازيل Di Phenyl Picryl Hdrazyl (DPPH) وتم تقييم النتائج على أساس فعالية الكبح الجذري% $RSA/100g$ [26].

التحليل الإحصائي:

تم إجراء ثلاث تجارب مستقلة لكل اختبار واستخدم برنامج Excel لمعالجة البيانات، حيثُ تم التعبير عن نتائج التجارب كقيمة متوسطه ± انحراف معياري.

النتائج والمناقشة:

يوضح الجدولان (1) (2) قيم متوسطات المكونات الكيميائية لبذور الخرنوب موضع الدراسة على أساس الوزن الرطب وعلى أساس الوزن الجاف.

جدول (1) المكونات على أساس الوزن الرطب (WWB)

المكون	المكررات N	المتوسط Mean		الانحراف المعياري SD	الانحراف عن المتوسط SE
الرطوبة%	3	8.04	±	0.06	0.035
الليبيدات%	3	3.63	±	0.06	0.033
البروتين%	3	27.58	±	0.03	0.019
الرماد%	3	3.51	±	0.02	0.009
الألياف%	3	11.75	±	0.08	0.047
السكريات الكلية%	3	3.36	±	0.01	0.006
الحموضة الكلية%	3	4.61	±	0.06	0.035
البولي فينولات $mgGAL/g$	3	20.57	±	0.02	0.012
DPPH $RSA/100g$	3	65.77	±	0.03	0.015
FRAP $\mu molFe^{+2}/100g$	3	643.00	±	1.00	0.577

جدول (2) المكونات على أساس الوزن الجاف (DWB)

المكون	المكررات N	المتوسط Mean		الانحراف المعياري SD	الانحراف عن المتوسط SE
الليبيدات%	3	3.95	±	0.06	0.037
البروتين%	3	29.98	±	0.05	0.027
الرماد%	3	3.81	±	0.02	0.009
الألياف%	3	12.77	±	0.1	0.056
السكريات الكلية%	3	3.65	±	0.01	0.006
الحموضة الكلية%	3	5.01	±	0.07	0.038
البولي فينولات $mgGAL/g$	3	22.37	±	0.01	0.006
DPPH $RSA/100g$	3	71.36	±	0.32	0.184
FRAP $\mu molFe^{+2}/100g$	3	699.33	±	1.15	0.667

تم تقدير المكونات الكيميائية لبذور الخرنوب على أساس الوزن الجاف ومقارنتها مع القيم المتوسطة المرجعية. حيثُ تم تقدير نسبة الرطوبة في عينات بذور الخرنوب ويعتبر هذا الاختبار أحد أهم الاختبارات لأن نسبة الرطوبة تتغير بشكل كبير جداً بدءً من مرحلة الحصاد ووصولاً للتحليل المخبري لذلك تم في بداية الأمر تجفيف شمسي للبذور ومن ثم تم سحقها وأخذ عينة لتقدير نسبة الرطوبة فيها وذلك تمهيداً لحذف الرطوبة وإجراء باقي التقديرات على أساس الوزن الجاف 100 غ وزن جاف كما يلي:

بلغت نسبة الرطوبة في عينات بذور الخرنوب المدروسة 0.06 ± 8.04 % وبمقارنة نسبة الرطوبة في بذور الخرنوب مع قيمة متوسطة مرجعية حصل عليها Fadel وآخرون، بلغت 6.61% [47]. تبين تقارب متوسط الرطوبة في

عينات الخرنوب المدروسة مع القيمة المتوسطة المرجعية. وبالقارنة أيضا مع دراسة آخرا قام بها Hafize وآخرون كانت نسبة رطوبة بذور الخرنوب 0.09 ± 10.8 %. وفي دراسة آخرا قام بها يوسف وآخرون، بلغت نسبة الرطوبة في بذور الخرنوب 0.03 ± 9.8 % وهذا يتفق مرجعياً حيث تبين أنَّ نسبة الرطوبة في بذور الخرنوب تتباين تحت تأثير عوامل كثيره أهمها العوامل الجغرافية والبيئية وتتراوح رطوبة قرون الخرنوب بين 3.6 الى 18 % [47].

وبلغت نسبة البروتين الخام في عينات بذور الخرنوب على أساس الوزن الجاف 0.05 ± 29.98 % وبالمقارنة مع قيمة متوسطة مرجعية حصل عليها Fadel وآخرون، بلغت 34.80% [47]. تبين تقارب بين متوسط نسبة البروتين الخام في عينات الخرنوب المدروسة عن القيمة المتوسطة المرجعية. وبالقارنة أيضا مع دراسة Hafize وآخرون عن التركيب الكيميائي لبذور الخرنوب كانت النسبة البروتين 0.18 ± 25.7 %، وفي دراسة آخرا قام بها يوسف وآخرون، بلغت نسبة البروتين في بذور الخرنوب 0.05 ± 30.61 % حيثُ يلاحظ تساوي المتوسطات بين متوسط نسبة البروتين الخام في عينات الخرنوب المدروسة مع القيمة المتوسطة المرجعية في الدراسات السابقة.

وكذلك بلغت نسبة الليبيدات في عينات بذور الخرنوب على أساس الوزن الجاف 0.06 ± 3.95 % وبالمقارنة مع قيمة متوسطة مرجعية حصل عليها Fadel وآخرون، بلغت 2.33% [47]. وفي دراسة Hafize وآخرون بلغت نسبة الليبيدات 0.01 ± 2.1 % وفي دراسة يوسف وآخرون، بلغت نسبة الليبيدات 0.01 ± 2.5 % حيثُ يلاحظ تقارب المتوسطات المرجعية مع متوسط نسبة الليبيدات في العينات المختبرة.

أما بالنسبة لنسبة الرماد في عينات بذور الخرنوب على أساس الوزن الجاف 0.02 ± 3.81 % وبالمقارنة مع قيمة متوسطة مرجعية حصل عليها يوسف وآخرون، بلغت 4.74±0.03% [50]. حيثُ يلاحظ تقارب بين متوسط نسبة الرماد في عينات بذور الخرنوب المختبرة مع يوسف وآخرون حيث بلغت نسبة الرماد 7.74% (DWB).

وبالنسبة لنسبة السكريات الكلية في البذور بلغت 0.01 ± 3.65 % وبالمقارنة مع قيمة متوسطة مرجعية حصل عليها Oziyci وآخرون، بلغت 3.25% [26].

وبلغت نسبة الألياف في عينات بذور الخرنوب على أساس الوزن الجاف 0.1 ± 12.77 % وبالمقارنة مع قيمة متوسطة مرجعية حصل عليها Fadel وآخرون، بلغت 12.47% [47]. كذلك لوحظ تقارب بين نسبة الألياف في عينات الخرنوب المدروسة مع القيمة المتوسطة المرجعية.

وبالنسبة للفينولات الكلية في بذور الخرنوب بلغت نسبتها على أساس الوزن الجاف 22.37±0.01 $mgGAL/g$ وبالمقارنة مع دراسة Durazzo وآخرون،[26] تبينً أن تركيز الفينولات الكلية في العينات المختبرة تقع ضمن مجال هذه الدراسة حيثُ أظهرت الدراسة لستة أصناف من بذور الخروب قيمًا راوحت بين (19.8–28.7 ملغ / غ). أما بالنسبة لدراسة Mekhoukhe وآخرون، أشارت النتائج إلى أن مستخلص الأسيتون المائي70% اعطي أعلى محتوى من إجمالي البولي فينولات (12.24 ± 0.02 ملغ / غ من الوزن الجاف)، في حين أن المستخلص الإيثانولي المائي80% اعطى كميات منخفضة من إجمالي المركبات الفينولية (7.1 ± 0.01 مجم / جم من الوزن الجاف)، في حين أن المستخلص الميثانولي المائي80% اعطى كميات متوسطه بين القيم السابقة من إجمالي المركبات الفينولية (11.97 ± 0.01 مجم / جم من الوزن الجاف).

أما بالنسبة للقدرة المضادة للأكسدة في بذور الخرنوب على أساس الوزن الجاف حسب طريقة الكبح الجذري DPPH بلغت النسبة 0.36 71.36± $RSA/100g$ حيثُ تم الاستخلاص بالإيثانول 80% أما في دراسة Mekhoukhe

وآخرون، بلغت النسبة حسب المستخلصات الأسيتون المائية70% والإيثانول المائي80% والميثانول المائي80% للبذور 0.2 ± 162 و0.7 ± 166 و0.7 ± 168 ميكروغرام / مل على التوالي.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

-تعتبر بذور الخرنوب الجافه منخفضة المحتوى من الرطوبة 0.06 ± 8.04 % وبالتالي فإنَّ قابليتها للحفظ مرتفعة.

-لوحظ أنَّ بذور الخرنوب ذات مصدر جيد للبروتينات حيثُ بلغت نسبة البروتين الخام 0.05 ± 29.98 %.

-ارتفعت نسبة الألياف في البذور إلى 0.1 ± 12.77 % مما يجعلها مفيدة في المحافظة على الوزن من خلال زيادة الأحساس بالشبع وعلاج الإمساك.

-تعتبر بذور الخرنوب ذات قدرة ممتازة كمضاد للأكسدة وذلك بسبب ارتفاع محتواها من البولي فينولات الكلية 22.37 ملغ حمض غاليك لكل غرام وزن جاف وارتفاع القدرة المضادة للأكسدة DPPH %71.36 FRAP 699.33 %

التوصيات:

-استخدام مطحون بذور الخرنوب بإضافة نسبة محددة إلى دقيق القمح في صناعة منتجات الخبيز وتقييم هذه المنتجات.

References:

[1]María Emilia Brassesco, Teresa R.S. Brandão, Cristina L.M. Silva, Manuela Pintado,Carob bean (Ceratonia siliqua L.): A new perspective for functional food, Trends in Food Science & Technology, 2021, 114, 310-322, ISSN 0924-2244, DOI: 10.1016/j.tifs.2021.05.037.
https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224421003745.

[2]Ayaz, F. A., Torun, H., Ayaz, S., Correia, P. J., Alaiz, M., Sanz, C., Gruz, J., & Strand, M. Determination of chemical composition of Anatolian carob pod (Ceratonia siliqua L.): Sugars, amino and organic acids, minerals and phenolic compounds. Journal of Food Quality, 2007, 30, 1040–1055.

[3]Durazzo, A.; Turfani, V.; Narducci, V.; Azzini, E.; Maiani, G.; Carcea, M. Nutritional Characterisation and Bioactive Components of Commercial Carobs Flours. *Food Chem.* 2014, *153*, 109–113. DOI: 10.1016/j.foodchem. 2013.12.045.

[4]NasarAbbas, S. M.; eHuma, Z.; Vu, T. H.; Khan, M. K.; Esbenshade, H.; Jayasena, V. Carob Kibble: A Bioactive Rich Food Ingredient. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2016, *15*(1), 63–72. DOI: 10.1111/1541-4337.12177.

[5]Sidina M, El Hansali N, Wahid A, Ouatmane A, Boulli A, Haddioui A. Fruit and seed diversity of domesticated carob (*Ceratonia siliqua* L.) in Morocco. Sci Hortic. 2009, 123(1):110–116. https:// doi. org/ 10. 1016/j. heliy on. 2019. e02093.

[6]Boublenza I, Lazouni HA, Ghaffari L, Ruiz K, Fabiano-Tixier AS, Chemat F. Influence of roasting on sensory, antioxidant, aromas, and physicochemical properties of carob pod powder (*Ceratonia siliqua* L.). J Food Qual 2017, 1–10. https:// doi. org/ 10. 1155/ 2017/ 41936 72.

[7]Stavrou IJ, Christou A, Kapnissi-Christodoulou CP. Polyphenols in carobs: a review on their composition, antioxidant capacity and cytotoxic effects, and health impact. Food Chem. 2018, 269:355–374. https:// doi. org/ 10. 1016/j. foodc hem. 2018. 06. 152

[8]Ayaz FA, Torun H, Ayaz S, Correia PJ, Alaiz M, Sanz C, Gruz JI, Stand M . Determination of chemical composition of Anatolian carob pod (*Ceratonia siliqua* L.): sugars, amino and organic acids, minerals and phenomic compounds. Food Qual.2007, 30, 1040–1055. https:// doi. org/ 10. 1111/j. 1745-4557. 2007. 00176.x
[9]Engin, S. P.; Mert, C. The Effects of Harvesting Time on the Physicochemical Components of Aronia Berry. *Turk. J. Agric. For*. 2020, *44*(4), 361–370. DOI: 10.3906/tar-1903-130.
[10] Goulas, V.; Stylos, E.; Chatziathanasiadou, M. V.; Mavromoustakos, T.; Tzakos, A. G. Functional Components of Carob Fruit: Linking the Chemical and Biological Space. *Int. J. Mol. Sci*. 2016, *17*(11), 1875. DOI: 10.3390/ ijms17111875.
[11] Ruiz-Roso, B.; Quintela, J. C.; de la Fuente, E.; Haya, J.; Pérez-Olleros, L. Insoluble Carob Fiber Rich in Polyphenols Lowers Total and LDL Cholesterol in Hypercholesterolemic Sujects. *Plant Foods Human Nutr*. 2010, *65*(1), 50–56. DOI: 10.1007/s11130-009-0153-9.
[12] El-Manfaloty, M. M.; Ali, H. M. The Influence of Carob Powder on Serum Glucose and Lipid Profile in Albino Induced Diabetic Rats. *Journal of Home Economics*. 2014, *30*(30), 35–46 doi:10.21608/jhe.2014.59454.
[13] Clark, M. J.; Slavin, J. L. The Effect of Fiber on Satiety and Food Intake: A Systematic Review. *J. Am. Coll. Nutr*. 2013, *32*(3), 200–211. DOI: 10.1080/07315724.2013.791194.
[14] Goulas, V.; Georgiou, E. Utilization of Carob Fruit as Sources of Phenolic Compounds with Antioxidant Potential: Extraction Optimization and Application in Food Models. *Foods*. 2019, *9*(1), 20. DOI: 10.3390/ foods9010020.
[15] Carbas, B.; Salinas, M. V.; Serrano, C.; Passarinho, J. A.; Puppo, M. C.; Ricardo, C. P.; Brites, C. Chemical Composition and Antioxidant Activity of Commercial Flours from Ceratonia Siliqua and Prosopis Spp. *J. Food Meas. Charact*. 2019, *13*(1), 305–311. DOI: 10.1007/s11694-018-9945-7.
[16] Martin, V. T.; Vij, B. Diet and Headache: Part 1. *J. Headache Pain*. 2016, *56*(9), 1543–1552. DOI: 10.1111/head. 12953.
[17] Sharaf, H. A.; Shaffie, N. M.; Morsy, F. A.; Badawi, M. A.; Abbas, N. A. Role of Some Phytoestrogens in Recovering Bone Loss: Histological Results from Experimental Ovariectomized Rat Models. *J. Arab Soc. Med. Res*. 2015, *10*(2), 65–75. DOI: 10.4103/1687-4293.175880.
[18] Samokhvalova, O.; Shydakova-Kameniuka, O.; Labazov, M. Technological Features of Carob Powder of Different Degrees of Roasting. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*. 2021, *1*(33), 167–176.
[19] Fidan, H.; Stankov, S.; Petkova, N.; Petkova, Z.; Iliev, A.; Stoyanova, M.; Ercisli, S.; Zhelyazkov, N.; Ibrahim, S.; Stoyanova, A. Evaluation of Chemical Composition, Antioxidant Potential and Functional Properties of Carob (Ceratonia Siliqua L.) Seeds. *J. Food Sci. Technol.* 2020, *57*(7), 2404–2413. DOI: 10.1007/s13197-020-04274-z.
[20] Khlifa, M.; Bahloul, A.; Kitane, S. Determination of Chemical Composition of Carob Pod (Ceratonia Siliqua L) and Its Morphological Study. *J. Mater. Environ. Sci.* 2013, *4*(3), 348–353.
[21] Turhan, I. Relationship between Sugar Profile and D-pinitol Content of Pods of Wild and Cultivated Types of Carob Bean (Ceratonia Siliqua L.). *Int. J. Food Prop.* 2014, *17*(2), 363–370. DOI: 10.1080/10942912.2011.631255.

[22] Goulas, V.; Stylos, E.; Chatziathanasiadou, M. V.; Mavromoustakos, T.; Tzakos, A. G. Functional Components of Carob Fruit: Linking the Chemical and Biological Space. *Int. J. Mol. Sci.* 2016, *17*(11), 1875. DOI: 10.3390/ ijms17111875.
[23] Custódio, L.; Patarra, J.; Alberício, F.; Neng, N. R.; Nogueira, J. M. F.; Romano, A. In Vitro Antioxidant and Inhibitory Activity of Water Decoctions of Carob Tree (Ceratonia Siliqua L.) On Cholinesterases, α-amylase and α-glucosidase. *Nat. Prod. Res.* 2015, *29*(22), 2155–2159. DOI: 10.1080/14786419.2014.996147.
[24] Loullis, A.; Pinakoulaki, E. Carob as Cocoa Substitute: A Review on Composition, Health Benefits and Food Applications. *Eur. Food Res. Technol.* 2018, *244*(6), 959–977. DOI: 10.1007/s00217-017-3018-8.
[25] Edwards, C. A.; Havlik, J.; Cong, W.; Mullen, W.; Preston, T.; Morrison, D. J.; Combet, E. Polyphenols and Health: Interactions between Fibre, Plant Polyphenols and the Gut Microbiota. *Nutr. Bull.* 2017, *42*(4), 356–360. DOI: 10.1111/nbu.12296.
[26] Mekhoukhe A, Kicher H, Ladjouzi A, Medouni-Haroune L, Brahmi F, Medouni-Adrar S, Madani K. Antioxidant activity of carob seeds and chemical composition of their bean gum by- products. J Complement Integr Med. 2018 Aug 15;16(1). doi: 10.1515/jcim-2017-0158. PMID: 30110252.
[27] Cavdarova, M.; Makris, D. P. Extraction Kinetics of Phenolics from Carob (Ceratonia Siliqua L.) Kibbles Using Environmentally Benign Solvents. *Waste Biomass Valorization.* 2014, *5*(5), 773–779. DOI: 10.1007/s12649-014- 9298-3.
[28] Oziyci, H. R.; Tetik, N.; Turhan, I.; Yatmaz, E.; Ucgun, K.; Akgul, H.; Karhan, M.; Karhan, M. Mineral Composition of Pods and Seeds of Wild and Grafted Carob (Ceratonia Siliqua L.) Fruits. *Sci. Hortic.* 2014, *167*, 149–152. DOI: 10.1016/j.scienta.2014.01.005.
[29] Manganaris, G. A.; Goulas, V.; Vicente, A. R.; Terry, L. A. Berry Antioxidants: Small Fruits Providing Large Benefits. *J. Sci. Food Agric.* 2014, *94*(5), 825–833. DOI: 10.1002/jsfa.6432.
[30] Roseiro, L. B.; Duarte, L. C.; Oliveira, D. L.; Roque, R.; Bernardo-Gil, M. G.; Martins, A. I.; Rauter, A. P.; Almeida, J.; Meireles, M.; Gírio, F. M. Supercritical, Ultrasound and Conventional Extracts from Carob (Ceratonia Siliqua L.) Biomass: Effect on the Phenolic Profile and Antiproliferative Activity. *Ind. Crops Prod.* 2013, *47*, 132–138. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.02.026.
[31] Ortega, N.; Macia, A.; Romero, M. P.; Trullols, E.; Morello, J. R.; Angles, N.; Motilva, M. J. Rapid Determination of Phenolic Compounds and Alkaloids of Carob Flour by Improved Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 2009, *57*(16), 7239–7244. DOI: 10.1021/jf901635s.
[32] Avallone, R.; Plessi, M.; Baraldi, M.; Monzani, A. Determination of Chemical Composition of Carob (Ceratonia Siliqua): Protein, Fat, Carbohydrates, and Tannins. *J. Food Compost. Anal.* 1997, *10*(2), 166–172. DOI: 10.1006/ jfca.1997.0528.
[33] Awuchi, C. G.; Morya, S.; Dendegh, T. A.; Okpala, O. D. R.; Korzeniowska, M. Nanoencapsulation of Food Bioactive Constituents and Its Associated Processes: A Revisit. *Bioresour. Technol. Rep.* 2022,*18*(101088). DOI: 10.1016/j.biteb.2022.101088.
[34] Mudgil, D.; Barak, S.; Khatkar, B. S. Guar Gum: Processing, Properties and Food Applications—a Review. *J. Food Sci. Technol.* 2014, *51*(3), 409–418. DOI: 10.1007/s13197-011-0522-x.
[35] Barbosa, J. M.; Ushikubo, F. Y.; de Figueiredo Furtado, G.; Cunha, R. L. Oil in Water Emulsions Stabilized by Maillard Conjugates of Sodium Caseinate-locust Bean Gum. *J. Dispersion Sci. Technol.* 2019, *40*(5), 634–645. DOI: 10.1080/01932691.2018.1476152.

[36] Ravat, T. H.; Yardi, V.; Mallikarjunan, N.; Jamdar, S. N. Radiation Processing of Locust Bean Gum and Assessing Its Functionality for Applications in Probiotic and Enteral Foods. *LWT*. 2019, *112*, 108228. DOI: 10.1016/j.lwt. 2019.05.126.
[37] Chaves, M. A.; Piati, J.; Malacarne, L. T.; Gall, R. E.; Colla, E.; Bittencourt, P. R.; Matsushita, M.; Gomes, S. T. M.; Matsushita, M. Extraction and Application of Chia Mucilage (Salvia Hispanica L.) And Locust Bean Gum (Ceratonia Siliqua L.) In Goat Milk Frozen Dessert. *J. Food Sci. Technol.* 2018, *55*(10), 4148–4158. DOI: 10. 1007/s13197-018-3344-2.
[38] Egbuna, C.; Awuchi, C. G.; Kushwaha, G.; Rudrapal, M.; Patrick-Iwuanyanwu, K. C.; Singh, O.; Odoh, U. E.; Khan, J.; Jeevanandam, J.; Kumarasamy, S. et al. Bioactive Compounds Effective Against Type 2 Diabetes Mellitus: A Systematic Review. *Curr. Topics. Med. Chem.* 2021, *21*(12), 1067–1095. DOI: 10.2174/ 1568026621666210509161059.
[39] Góral, M.; Kozłowicz, K.; Pankiewicz, U.; Góral, D.; Kluza, F.; Wójtowicz, A. Impact of Stabilizers on the Freezing Process, and Physicochemical and Organoleptic Properties of Coconut Milk-based Ice Cream. *LWT*. 2018, *92*, 516–522. DOI: 10.1016/j.lwt.2018.03.010.
[40] Medeiros, M. L.; Lannes, S. C. D. S. Propriedades Físicas de Substitutos Do Cacau. *Food Sci. Technol.* 2010, *30*, 243–253. DOI: 10.1590/S0101-20612010000500037.
[41] Čepo, D. V.; Mornar, A.; Nigović, B.; Kremer, D.; Radanović, D.; Dragojević, I. V. Optimization of Roasting Conditions as an Useful Approach for Increasing Antioxidant Activity of Carob Powder. *LWT Food Sci. Technol.* 2014, *58*(2), 578–586. DOI: 10.1016/j.lwt.2014.04.004.
[42] Papageorgiou, M.; Paraskevopoulou, A.; Pantazi, F.; Skendi, A. Cake Perception, Texture and Aroma Profile as Affected by Wheat Flour and Cocoa Replacement with Carob Flour. *Foods*. 2020, *9*(11), 1586. DOI: 10.3390/ foods9111586.
[43] Boublenza, I.; Lazouni, H. A.; Ghaffari, L.; Ruiz, K.; Fabiano-Tixier, A. S.; Chemat, F. Influence of Roasting on Sensory, Antioxidant, Aromas, and Physicochemical Properties of Carob Pod Powder (Ceratonia Siliqua L.). *J. Food Qual.* 2017, *2017*, 1–10. DOI: 10.1155/2017/4193672.
[44] Akdeniz, E.; Yakışık, E.; Rasouli Pirouzian, H.; Akkın, S.; Turan, B.; Tipigil, E.; Ozcan, O.; Ozcan, O. Carob Powder as Cocoa Substitute in Milk and Dark Compound Chocolate Formulation. *J. Food Sci. Technol.* 2021, *58* (12), 4558–4566. DOI: 10.1007/s13197-020-04943-z
[45] Stankov, S.; Dzhivoderova-Zarcheva, M.; Dimitrova, E.; Damyanova-Bakardzhieva, M.; Fidan, H. Rheological and Sensory Properties of Glazes Prepared with Carob and Cocoa Powders. *J. Food Process. Preserv.* 2020, *44*(8), e14580. DOI: 10.1111/jfpp.14580.
[46] Pawłowska, K.; Kuligowski, M.; Jasińska-Kuligowska, I.; Kidoń, M.; Siger, A.; Rudzińska, M.; Nowak, J. Effect of Replacing Cocoa Powder by Carob Powder in the Muffins on Sensory and Physicochemical Properties. *Plant Foods Human Nutr*. 2018, *73*(3), 196–202. DOI: 10.1007/s11130-018-0675-0.
[47] Fadel, A. H.; Kamarudin, M. S.; Romano, N.; Ebrahimi, M.; Saad, C. R.; Samsudin, A. A. Carob Seed Germ Meal as a Partial Soybean Meal Replacement in the Diets of Red Hybrid Tilapia. *Egypt. J. Aquat. Res.* 2017, *43*(4), 337–343. DOI: 10.1016/j.ejar.2017.09.007.
[48] AOAC, Official Methods of Analysis of Association of Official Analytical Chemists, 15th edn/20th edn, Arlington, VA. 1990/2016. Method 976.06

[49] Fidan, H., Stankov, S., Petkova, N. *et al.* Evaluation of chemical composition, antioxidant potential and functional properties of carob (*Ceratonia siliqua* L.) seeds. *J* Food Sci Technol. 2020, **57**, 2404–2413. https://doi.org/10.1007/s13197-020-04274-z**.**

[50] يوسف، علي؛ قرحيلي، ياسر؛ سليمان، فؤاد. تصنيع مشروب جديد من بذور الخرنوب. مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، سلسلة العلوم البيولوجية. **37**،2015، 221 -235.

[50]Youssef, Ali; Qarhili, Yasser; Suleiman, Fouad. Manufacture of a new drink from carob seeds. Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies, Biological Sciences Series. 37, 2015, 221 -235.