دراسة إنتاج مستخلص من ثمار الخروب واستخدامه في تطوير بعض العصائر

د. محمد سليمان أحتاش
م. مبروكة ميلاد موسى
جامعة الفاتح

المـــقدمـــة.

شجرة الخروب واسعة الانتشار في بلدان البحر المتوسط منذ سنين وهذه الشجرة منتشرة في البلدان العربية المطلة على البحر المتوسط. واستخدام الثمار الكاملة محدود من قبل الإنسان وهذا راجع إلى المستويات العالية من التانينات التي تسبب الطعم القابض. ثمار الخروب لها محتوى عالي من السكريات (37-52%) والسكر الرئيسي هو السكروز نسبته (65-75%) من السكريات والجلوكوز والفركتوز نسبتهما (15-25%) من السكريات الكلية وله محتوى منخفض من السكريات الأخرى مثل الزايلوز والمالتوز.

ونظراً لهذا المحتوى العالي من السكر في الخروب قد انخفضت القيمة التجارية للثمار فقد بحث في إمكانية استخدام الثمار في استخلاص السكر واستخدام المستخلص الناتج في إنتاج العصائر. المستخلصات تحضر بواسطة اتصال الماء مع الخروب لينتج شراباً غنياً في محتواه بالسكريات، وجد أيضاً إن الاستخلاص يعتمد على عدة عوامل خارجية مثل PH ودرجة الحرارة واستعمال درجات الحرارة العالية يؤدي إلى ذوبانية البولي فينولات.

عديد من البحاث استخدموا المستخلص الناتج من الخروب في تحضير عديد من العصائر حيث ذكروا أنه لإنتاج شراب الخروب هناك طريقتين، طريقة معملية

صغيرة وطريقة كبيرة، اللون في الشراب الخضر بسبب وجود التانينات الذائبة واللون يعكس الطريقة المستخدمة لتحضير الشراب كذلك قاموا بدراسة التركيب الكيميائي للمستخلص الناتج وكذلك المركز المحضر من هذا الشراب.

ولتطوير صناعة استخلاص السكريات من الخروب يحتاج لمعلومات كثيرة عن تقنية الاستخلاص وتصميم معدات الصناعة ولهذا صمم البحث الذي يهدف إلى دراسة تأثير الحرارة وزمن الاستخلاص على استخلاص السكريات من الخروب واستخدام المستخلص في إنتاج عصير ذو قيمة اقتصادية.

المـــواد والطـــرق

تجميع عينات الخروب:-

من منطقة الجبل الأخضر في شرق الجماهيرية ومنطقة الجبل الغربي في غرب الجماهيرية خلال الموسم 99/98م خلال شهر هانيبال (أغسطس) بحيث تم أخذ العينات من عدة مواقع في كل منطقة وتم تجميعها في عينة واحدة ممثلة. تم غسل الثمار بالماء المقطر ثم جففت بواسطة فرن التجفيف على درجة حرارة 60 درجة مئوية ثم تم إزالة البذور من الثمار باستخدام السكين ثم طحنت الثمار الخالية من البذور بواسطة طاحونة كهربائية وقدر محتوى العينات من السكريات فوجد (39.1%،37.66%) سكريات كلية لعينة الجبل الأخضر والجبل الغربي على التوالي.

تجهيز المستخلصات المائية للخروب:-

تم الاستخلاص بطبخ 50 جم من مسحوق الخروب الخالي من البذور في كؤوس سعة 500 مل في 250 مل من الماء المقطر بحيث كانت نسبة الاستخلاص 5:1 (خروب : ماء) على درجات حرارة 30 ، 40، 50، 60 درجة مئوية وأزمنة 1، 2، 3 ساعات بحيث تم الاستخلاص بواسطة مسخن كهربائي مضبوط الحرارة، مع التقليب المستمر لكل درجة مئوية واحدة مع المحافظة على ثبات مستوى الماء المتبخر بإضافة الماء المقطر-بين كر فترة وأخرى، بحيث كررت كل معاملة ثلاث مرات. وبعد نهاية مدة الاستخلاص فصل الجزء الصلب عن السائل بواسطة جهاز طرد مركزي

على 10000 دورة لمدة 10 دقائق، ثم عبئت المستخلصات في عبوات زجاجية وحفظت في درجة حرارة التجميد لحين إجراء التحاليل عليها.

تقـــدير السكـــريات في مستخلصـــات الخـــروب.

تجهيز المستخلصات للتقدير:-

نظراً لوجود اللون في مستخلص الخروب والذي يعيق التقدير فقد أجرى ترويق للمستخلص باستخدام محلول خلات الرصاص المشبع ومحلول اوكسالات البوتاسيوم لترسيب الزائد من أيونات الرصاص، ثم يرج المحلول ويرشح فيكون المستخلص الناتج رائق اللون.

تقديرات السكريات:

يؤخذ 25 مل من المستخلص السكري المروق ويجري له عملية تحويل للسكريات الثنائية والثلاثية في المستخلص بواسطة الحامض والمستخلص النهائي تقدر فيه السكريات الكلية باستخدام جهاز السبكتوفوتومتر الذي يحمل العلامة التجارية (Spectronic 20) ويتم القياس عند طول موجي 500 أو 250 مليميكرون (mu) ويتم تحديد النسبة المئوية للسكريات بالمقارنة مع المنحنى القياس للجلوكوز (Priesly 1973, Flood, Somogy 1945, Nelson 1944)

تقدير التانينات في مستخلصات الخروب:

قدر بواسطة المعايرة مع برمنجنات البوتاسيوم وفقاً لطريقة لوينتال المعدلة من قبل أبحاث الشاي، أسام، الهند (Pearson 1976).

اختبارات التقييم الحسي:-

حضر مستخلص الخروب بواسطة الماء على درجة حرارة 50 درجة مئوية لمدة ساعتين والمستخلص الناتج عدل تركيزه إلى (13%) مواد صلبة أجريت طريقة المقارنة المضاعفة لتقدير جودة 7 عينات من حيث اللون والطعم والرائحة واستخدم لخلط العينات عصير التفاح المتوفر في السوق المحلي. أعطيت العينات أرقام عشوائية وأجرى الاختبار على عدد 54 مقيماً حيث قدمت العينات لكل مقيم ليعطي درجات

التقييم لكل عينة حسب النموذج المعد لذلك والموضح بالملحق بعد الإنتهاء من الاختبار جمعت النتائج المتحصل عليها وأجرى عليها التحليل الإحصائي لمعرفة وجود الفروق المعنوية بين العينات من عدمها بواسطة تحليل التباين لتجربة ذات عامل واحد مصممة باستخدام تصميم القطاعات الكاملة العشوائية (American) وأخرون 1965م. وقد استعمل اختبار دنكن لعزل المتوسطات عند وجود الاختلافات المعنوية في جدول تحليل التباين للون أو الطعم أو الرائحة وذلك لتحديد الاختلاف المعنوي للمتوسط الحسابي لأي عينة مقارنة بالمتوسط لأي عينة أخرى وذلك عند مستوى معنوية 5% (Sindecor & Cochran 1980).

التحليل الإحصائي:

تم تحليل البيانات المتحصل عليها في تجربة الاستخلاص بواسطة تحليل التباين لتجربة عاملية بتصميم عشوائي كامل (Sendecor & Cochran 1980) وذلك باستخدام نظام (SAS 1987)، وقد استخدم اختبار دنكن لعزل المتوسطات في حالة وجود الفروق المعنوية في جدول تحليل التباين وذلك عند مستوى معنوية 5%.

النتـــائـــج والمنـــاقشـــة.

نتائج استخلاص السكريات:-

التحليل الإحصائي للنتائج المتحصل عليها لنسبة السكريات في مستخلص الخروب نلاحظ فروقات عالية المعنوية عند مستوى معنوية 5% لكل من تأثير المنطقة المزروع فيها الخروب، درجة الحرارة وزمن الاستخلاص، ولم نلاحظ أي فروقات معنوية للتداخل بين هذه العوامل المختلفة.

وباستخدام اختبار دانكن لعزل المتوسطات يتضح من جدول (1) والذي يوضح تأثير المنطقة على النسبة المئوية للسكريات في مستخلص الخروب وجود فروقات معنوية بين منطقتي الجبل الأخضر والجبل الغربي على استخلاص السكريات، حيث كانت عالية في عينة الجبل الأخضر (16.67%) ومنخفضة في عينة الجبل الغربي (15.04%). وهذه الاختلافات راجعة إلى اختلاف الخروب، وأيضاً لأن محتوى

العينتين من السكريات مختلف حيث كان محتواه أعلى في عينة الجبل الأخضر، وهذا ما أوضحه (Marakis 1996) حيث ذكر أن كمية السكريات المستخلصة من الثمار تعتمد على صنف الخروب وكمية السكر في قرون الخروب.

ومن جدول (2) الذي يوضح تأثير درجة حرارة الاستخلاص على النسبة المئوية للسكريات في مستخلص الخروب يتضح وجود فروق معنوية بين درجات الحرارة المستخدمة بحيث لم توجد فروق معنوية بين درجات الحرارة 30، 40 درجة مئوية في استخلاص السكريات وكذلك لم توجد فروق معنوية بين درجات الحرارة 50، 60 درجة مئوية وكانت أفضل درجة حرارة استخلاص هي 50 درجة مئوية حيث كانت السكريات المستخلصة (17.42%) وأقل درجة استخلاص هي 30 درجة مئوية بحيث كانت السكريات المستخلصة (14.1%) من الواضح أن للحرارة تأثير معنوي على استخلاص السكريات وهذه العلاقة طردية أي بارتفاع الحرارة يزداد استخلاص السكريات حتى درجة حرارة 50 درجة مئوية بعدها تنخفض كمية السكر المستخلصة وهذا راجع إلى زيادة استخلاص التأنينات الذائبة عند درجات الحرارة الأعلى من 40 درجة مئوية وقد فسر البحاث إن زيادة التانين المستخلص يعيق استخلاص السكر من الخروب. أما أفضل درجة حرارة استخلاص اختلفت النتائج المتحصل عليها مع النتائج المسجلة في الدراسات الأخرى فقد حدد غالبية البحاث أن أفضل درجة حرارة استخلاص تتراوح من درجة حرارة الغرفة (20 درجة مئوية) إلى 30 درجة مئوية (Mulet وآخرون 1988، Canellas وآخرون، Carlose وآخرون 1991م , Petit Pininlla 1995م). أما الدراسة Karkacier , Artil 1995 فقد أوضح فيها أن الاستخلاص يكون عالي عند درجات الحرارة المرتفعة. وهذه الاختلافات بين الدراسات يعود إلى اختلاف ظروف كل تجربة والأصناف المستخدمة فيها.

أما جدول (3) فيوضح تأثير زمن الاستخلاص على النسبة المئوية للسكريات في مستخلص الخروب يتضح منه وجود اختلافات معنوية بين الزمن 1 ساعة وبين 2،3 ساعات ولم توجد فروقات معنوية بين 2،3 ساعات بحيث كان أفضل زمن استخلاص هو 2،3 ساعات وكانت نسبة السكريات فيهما (16.3%، 16.8%) على

التوالي. من الملاحظ وجود علاقة طردية بين الزمن وكمية السكر المستخلص وبنفس الكيفية، فزيادة الزمن يزيد كمية التانينات المستخلصة، وهذا يقلل كمية السكر المستخلص مع زيادة الزمن.

قليل من الدراسات التي بحثت تأثير زمن الاستخلاص على النسبة المئوية للسكريات المستخلصة، وهذه الدراسات حددت أن أفضل زمن استخلاص كان زمن 2،3 ساعة وهذه اتفقت مع النتائج المتحصل عليها (Canellas وآخرون 1989م، Pinilla 1995م).

بالإضافة لهذه العوامل فهناك عوامل أخرى مؤثرة ومنها حجم حبيبات الخروب ونسبة الاستخلاص، فقد وجد أن التانينات تتحرر من الجزيئات الصغيرة من الخروب وهذا ينتج اتحاد جزيئاته مع السكر وهذا يجعل الاستخلاص صعب (Torres 1952م).

أما نسبة الصلب إلى السائل فإن كفاءة الاستخلاص للسكريات تزداد عندما نجد أن النسبة بين اللب الثمار إلى الماء تنقص، ولكن في نفس الوقت تركيز السكر ينقص نتيجة لتخفيف ولذلك فقد وجد أن أفضل نسبة للإستخلاص تكون قيمة متوسطة بين 1 :2، 1: 10 (Petit و Pinilla 1995م)، وقد اختلفت هذه النسبة دراسة (Karkacierو Artik1995م) فكانت 1 :9.

أما من ناحية اقتصادية فيفضل استخدام درجات الحرارة المتوسطة مع زمن أقل وإعادة استخلاص السكر المتبقي في اللب الناتج.

جدول(1) : تأثير المنطقة على النسبة المئوية للسكريات في مستخلص الخروب (المتوسط ± الخطأ القياسي)

المنطقة	% للسكريات
الجبل الأخضر	$16.67^{a} \pm 0.51$
الجبل الغربي	$15.04^{b} \pm 0.31$

المتوسطات التي تشترك في حرف واحد لا توجد بينها فروق معنوية ($P \leq 0.05$)

جدول (2): تاثير درجة حرارة الاستخلاص على النسبة المئوية للسكريات في مستخلص الخروب (المتوسط ± الخطأ القياسي)

درجة الحراره (م)	% للسكريات
30	^{b}14.10 ± 0.39
40	^{b}15.01 ± 0.44
50	^{a}17.42 ± 0.62
60	^{a}16.88 ± 0.67

المتوسطات التي تشترك في حرف واحد لا توجد بينها فروق معنوية ($P \leq 0.05$)

جدول (3): تأثير زمن الاستخلاص على النسبة المئوية للسكريات في مستخلص الخروب (المتوسط ± الخطأ القياسي)

الزمن (ساعة)	% للسكريات
1	^{b}14.46 ± 0.38
2	^{b}14.46 ± 0.38
3	^{a}16.80 ± 0.56

المتوسطات التي تشترك في حرف واحد لا توجد بينها فروق معنوية ($P \leq 0.05$)

النسبة المئوية للتأنينات في مستخلص الخروب

يلاحظ بعد إجراء التحليل الإحصائي للبيانات عن النسبة المئوية للتانينات في مستخلصات الخروب إنه توجد فروق معنوية لتأثير ودرجة حرارة وزمن الاستخلاص ولم يلاحظ أي تأثير معنوي للتداخل بين هذه العوامل.

وبإجراء اختبار دانكن لعزل المتوسطات نلاحظ في جدول (4) الذي يوضح تأثير المنطقة على النسبة المئوية للتانينات في مستخلصات الخروب أنه توجد فروق معنوية بين خروب الجبل الأخضر، والجبل الغربي في نسبة التانينات المستخلصة بحيث أعلى نسبة للتانينات في خروب الجبل الغربي (0.121%) ونسبتها في عينة الجبل الأخضر (0.102%)، وهذا قد يعزي إلى اختلاف محتوى التانين في العينات، أي يرجع لاختلاف الأصناف. أما الجدول (5) الذي يوضح تأثير درجات الحرارة على

النسبة المئوية للتانينات المستخلصة من الخروب فنلاحظ كذلك أنه بارتفاع درجة الحرارة تزداد نسبة التانينات المستخلصة ونلاحظ اختلافات معنوية بين درجات الحرارة المختلفة بحيث أعلى نسبة استخلاص عند (60 °م) (0.16%) وأقلها عند (30 °م) (0.068%)، والملاحظ هو وجود علاقة طردية بين درجة الحرارة وكمية التانينات المستخلصة. الدراسات أوضحت أنه بارتفاع درجات الحرارة يزداد استخلاص التانين ويبدأ الاستخلاص المعنوي للتانين عند درجة حرارة (40 °م) فقد ذكر أنه عند الدرجات الحرارة الأقل من (45 °م) لا يحتوي مستخلص الخروب على بولي فينولات معنوية (Canellas وآخرون 1989، Carlos وآخرون 1991م .

وجدول (6) يوضح تأثير الزمن على النسبة المئوية لاستخلاص التانينات فلم يلاحظ فروق معنوية بين الزمن ساعة وساعتين وكذلك بين ساعتين وثلاث ساعات بينما نلاحظ فروقاً معنوية بين الزمن ساعة والزمن ثلاث ساعات وأعلى نسبة استخلاص للتانينات كانت عند ثلاث ساعات (0.125%) وأقلها عند زمن 1 ساعة (0.098%). أيضاً يلاحظ وجود علاقة طردية بين زمن الاستخلاص ونسبة التأنين المستخلص، وهذا راجع إلى أن الزمن الطويل يكون ضرورياً لتتم ظروف التوازن في استخلاص التانين الذائب، وفي دراسة Petit و Pinilla 1995 إن أفضل زمن حصل فيه أعلى استخلاص للسكر مع أقل كمية من التاتينات الذائبة كان عند زمن استخلاص 90 دقيقة وهذه النتيجة اتفقت مع نتيجة دراستنا.

جدول (4): تأثير المنطقة على النسبة المئوية للتانينات في مستخلص الخروب (المتوسط ± الخطأ القياسي)

المنطقة	% للسكريات
الجبل الغربي	^{a}0.102 ± 0.007
الجبل الأخضر	^{b}0.121 ± 0.008

المتوسطات التي تشترك في حرف واحد لا توجد بينها فروق معنوية ($P \leq 0.05$)

جدول (5) تأثير درجة حرارة الاستخلاص على النسبة المئوية للتانينات في مستخلص الخروب (المتوسط ± الخطأ القياسي)

درجة الحرارة (°م)	% للتانينات
30	^{a}0.068 ± 0.004
40	^{a}0.096 ± 0.004
50	^{c}0.120 ± 0.006
60	^{d}0.164 ± 0.01

المتوسطات التي تشترك في حرف واحد لا توجد بينها فروق معنوية ($P \leq 0.05$)

جدول (6): تأثير زمن الاستخلاص على النسبة المئوية للتانينات في مستخلص الخروب (المتوسط ± الخطأ القياسي)

درجة الحرارة (°م)	% للتانينات
1	^{a}0.098 ± 0.004
2	^{ab}0.112 ± 0.002
3	^{d}0.152 ± 0.01

المتوسطات التي تشترك في حرف واحد لا توجد بينها فروق معنوية ($P \leq 0.05$)

اختـــبارات التقـــييم الحســـي:

أظهرت نتائج التحليل الإحصائي للبيانات المتحصل عليها من اختبارات التقييم الحسي عند مستوى معنوية (5%) والموضحة في جدول (7) وجود فروق معنوية في اللون بين العينة القياسية (100% عصير تفاح) والعينات الأخرى وهذا راجع إلى وجود ترسبات في عصير الخروب وكذلك اللون الداكن لعصير الخروب بالإضافة إلى وجود شبه عكاره في اللون وهذا راجع إلى ارتفاع محتوى التانين في مستخلص الخروب.

أما بالنسبة للطعم فقد وجد تباين واضح في درجات التقيم حيث لم توجد فروق معنوية بين العينة القياسية والعينة (50% خروب) + (50% تفاح) وأيضاً لم توجد فروق معنوية بين العينات (50% خروب) + (50% تفاح) ،(60% خروب) + (40% تفاح)، (70% خروب) + (30% تفاح)، (80% خروب) + (20% تفاح)، وأقل درجة تقييم في الطعم كانت لعينة الخروب التي تحتوي (90% خروب) + (10% تفاح)، والعينة التي تحتوي (100% خروب) وهذا راجع إلى الطعم غير المتقبل للخروب

بدون إضافات، ولكن بخلطة مع العصائر الأخرى يمكن تحسين صفاته الحسية وجعله متقبلاً بالنسبة للمستهلك.

أما الرائحة بالمقارنة مع العينة القياسية نلاحظ فروق معنوية بين العينة القياسية وباقي العينات وأقل درجات تقييم الرائحة كان للعينتن (90% خروب) + (10% تفاح)، والعينة التي تحتوي (100% خروب).

وهذا يعني أنه بالإمكان استخدام المستخلص الناتج من الخروب بخلطه مع عصائر أخرى لجعله أكثر تقبلاً بالنسبة للمستهلك، بالإضافة إلى استخدام مواد مثل الجيلاتين لترسيب المواد التانينية التي تسبب العكارة في العصير، وكذلك استخدام درجات الحرارة المنخفضة للاستخلاص وذلك لتجنب زيادة المواد التانينية المستخلصة من الخروب التي تزداد باستخدام درجات الحرارة العالية.

جدول (7): درجات تقييم اللون والطعم والرائحة

(المتوسط ±الخطأ القياسي)

العينة		اللون	الطعم	الرائحة
خروب %	تفاح%			
0	100	^{a}6.98 ±0.25	^{a}6.11 ±0.30	^{a}7.13 ±0.23
50	50	^{b}5.70 ±0.25	^{ab}5.81 ±0.26	^{b}5.54 ±0.27
60	40	^{b}6.02 ±0.28	^{bc}5.41 ±0.31	^{b}5.48 ±0.29
70	30	^{b}5.72 ±0.28	^{bc}5.73 ±0.31	^{b}5.19 ±0.32
80	20	^{b}5.87 ±0.28	^{bc}5.24 ±0.33	^{b}4.93 ±0.30
90	10	^{b}6.11 ±0.26	^{c}4.81 ±0.35	^{c}4.44 ±0.30
100	0	^{b}6.02 ±0.29	^{c}4.69 ±0.35	^{c}4.20 ±0.35

المتوسطات التي تشترك في حرف واحد لا توجد بينها فروق معنوية ($P \leq 0.05$)

المراجـــــع

1- Ahmet, M. and vander, Y. 1995. Chemical composition of carob seed. Phyton. Revista. Internacional de Botanica Experimental (Argentina). 33 (1): 63-64.

2- Alomot, E., Joseph, B. and Hardef, Z. 1980. Sugars from carobs. Portug. Acta Biol. 16 (1-4): 249-252.

3- Americane, M. A., Pangborn, R. M., and Rossier, E. B. 1965. Principes of sensory evaluation of food. Lated. (455-462) Academic press, Inc., London.

4- Bate- Smith, E. C. 1973. Haemanalysis of tannins: the concebt of relative astringency. Phytochemistry. 12: 907-912.

5- Canellas, J.; Fou, J.; Mulet, A. 1989. Protein enrichement of carob kibbles after sugar extraction, Lebensmittel wissenschaft und Technologie. 22 (20: 73-77).

6- Carlos, R. Jun Girio, F. M. and Amaral, C. M. 1991. Yield improvements in carob sugar extraction process Biochemistry. 26(3): 179-182.

7- Diaz, C. S. 1995. Syrup of natural carob sugars and a process for its production. United States Paten.

8- Flood A. E., and Priestleyin C. A. 1973. Tow improved method for the determination of soluble carbohydrate. J. Sci. Food Agric. 24(2): 375-380.

9- Hillis. L. D. 1980. The cultivation of carob. J, International Tree Crops. 1: 27-30.

10- Karkacier, M. and Artik, N. 1995. Determination of physical properties, chemical composition and extraction conditions of carob bean (Ceratonia Siliqua). Gida. 20(3): 131-136.

11- Marakis, S. 1992. Sucrose syrup from carob pods. Biotechology Letters. 14(11): 1075-1080.

12- Markis, S. G. and Markis, G. S. 1996. Fructose syrup and ethanol from descended carob pod. J. of Food Sci. and Tech. Mysore. 33(2): 108-111.

13- Mulet, A., Berna, A., Herederom V. and Rosselo, C. 1988.

Temperature influence on the sugar extraction from carob pods. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie. 21(2): 108-112.
14- Nelson, N. 1944. A photometric adaptation of the somogyi method for the determination of glucose. J. Biol. Chem. 3(2): 375-380.
15- Petit, M. D. and pinillam J. M. 1985. Production and purification of sugar syrup from carob pods. Lebensmitted Wissenschaft und technologie 28(1): 145-152.
16- Ramic, S., Marko, D. and Alibalic, S. 1983. Comparative investigations on the carbohydrate content of water extracts from carob and gleditsia. Radovi Poljoprivrednog Fakulteta Univerziteta u sarajevu. 31 (35): 115-119.
17- Sendecor, G.W., Cochran, W. G. 1980. Statistical method. 7th ed. Lowa State Univ. Ames, lowam USA.
18- Somogyi, M. 1945. A new Reagent for the determination of sugars. J. Biol. Chem. 28(5): 61-68.
19- Torres, C. 1952. Organic chemistry. Cyclic Series. 2: 353-355.
20- Wuersch, P., Vedovo, S., Rosset, J. and Smiley, M. 1984. The tannin granules from ripe carob pod. Lebensmittel. Wissenschaft und Technologie. 17(6): 351-354.
21- Yazicioglu, T., Omeroglu, S. and Ceritoglue, A. 1984. Production of carob concentrates and distillats. Fluessiges Obst. 51(9): 438-439, 442-445.