دراسة مسحية لبعض أنواع الخل التجاري المباع بالسوق المحلية ومدى مطابقتها للمواصفات القياسية

بيان ياسين العبدالله[1] ، إيناس خالد احمد[2]

[1] قسم علوم الأغذية ، كلية الزراعة ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

[2] رئاسة جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

الملخص

درست ثلاثة عينات من الخل التجاري المعروض في السوق المحلي وعينة من الخل المنزلي ، من حيث بعض الصفات الكيميائية والفيزيائية مثل : النسبة المئوية للحموضة والأس الهيدروجيني ونسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية والرماد والكثافة واللزوجة النسبية ... كما وقدرت الحوامض العضوية : الاوكزاليك والستريك والتارتاريك والماليك والسكسنيكوالفورميك والخليك والبنزويك بتقنية HPLC كما قدرت بعض العناصر المعدنية وهي : Zn ,Cd, K,Cu , Sn, pb كما أجري التقييم الحسي لعينات الخل المدروسة ... لقد أوضحت النتائج ان عينات الخل التجارية المشار إليها بأنها طبيعية هي صناعيةإنها غير خاضعة للمواصفات القياسية في الكثير من صفاتها ... وأوضحت النتائج أهمية تقدير بعض الأحماض العضوية ونسبة المواد الصلبة الذائبة والرماد والتقييم الحسي في التمييز بين الخل الطبيعي والصناعي .

المقدمة :

عرف الخل منذ العصور القديمة واستعمل منذ ذلك الحين كمواد مطيبة Seasonings وكعامل حفظ Preservative أوكان يخفف بالماء لاستعماله كمشروب(Tesfaye وآخرون،2002)[1] .كما ورد ذكر الخل في الطب القديم ، وتحدث عنه الأطباء العرب والمسلمون القدماء وعددوا منافعه . وتوسعت استعمالات الخل في العصر الحديث ، فأصبح متخصصو التغذية والصحة يوصون باستخدامة لتخفيض الكولسترول الكلي في السيرم Serum total cholesterol وتقليل الكلسريدات الثلاثية وتقليل تصلب الشرايين [2].

واستنتج [3] أن التأثيرات الصحية المفيدة للخل المنتج من الفاكهة قد تعود إلى الفينولات المضادة للأكسدة المتولدة خلال عملية التخمير..

وتوصلت بعض البحوث الطبية الحديثة إلى إمكانية استعمال الخل في معالجة بعض التهابات الإذن كعامل مطهر رخيص وبسيط ومنزلي الاستخدام [4] . كما استعملت أنواع منه لأغراض الحمية وتقليل الوزن ولمعالجة العديد من الأعراض التغذوية والصحية لذا يعد الخل حالياً من الأغذية ذات الخصائص الوظيفية والعلاجية المهمة [1] والخل ، Vinegar هو الناتج من تخمير المواد الخام ذات الأصل الزراعي والمحتوية على النشا أو السكريات أو كليهما ، ويشار إلى هذا النوع من التخمير ، بالمزدوجDouble Fermentation كونه ينتج من التخمير الكحولي والتخمير الخليكي[5] وهذا هو تعريف الخل الطبيعي ، في حين يعرفالخل الصناعي هو الناتج من عملية تقطير الخل الطبيعي أو هو الذي يصنع من الكحول النقي ، واشترطت المواصفات القياسية العالمية والمحلية[6] أي يكون كلاً من الخل الصناعي والطبيعي خاليين من الأحماض المعدنية أو أي حامض آخر عدا حامض ألخليك والأحماض العضوية الموجودة في الخامات الطبيعية ، كما حددت نسب حامض ألخليك والرماد والمواد المضافة المسموحة ، ومستوى العناصر الثقيلة ، إضافة إلى الشروط الصحية التي تخص تلوث هذا المنتوج بالإحياء المجهرية [7] .

ويهدف هذا البحث إلى دراسة تركيب بعض أنواع الخل التجاري المتوفرة في السوق المحلية والكشف عن مطابقتها للشروط الصحية والمواصفات القياسية ومقارنتها بالخل الطبيعي المنتجمنزلياً .

المواد وطرق العمل

1-المواد : تم جمع عينات الخل التجاري من سوق تكريت المحلية ورمز لها بالحروف (آ ، ب ، حـ) وتم مقارنتها بالعينة (د) وهي عينة الخل المصنعمنزلياً من التمور.

المعلومات المذكورة على ملصق العينات التجارية لأنواع الخل المدروسة:

العينـة آ :1- العنوان :- وفيه يشار إلى إن الخل طبيعي .

2- الشركة المنتجة وعنوانها ورقم المشروع الصناعي ورقم الهاتف .

3- الحموضة (4- 6%) حامض ألخليك .

4- السعة والصلاحية لمدة سنة مع توضيح تأريخ الإنتاج ورقم الإجازة الصحية / المنتوج صنع في العراق.

5- العبوة بلاستيكية ذات شفافية قليلة .

العينـة ب : 1- العنوان :- وفيه يشار إلى إن الخل طبيعي .

2- الشركة المنتجة وعنوانها . .

3- الحموضة (4 -6%) حامض ألخليك ..

4- تأريخ الإنتاج : لم يذكر ..

5- السعة والصلاحية لمدة سنتين .

6- صنع في العراق ...

7-العبوة بلاستيكية ذات شفافية قليلة وهي بنفس تصميم العبوة للخل آ

العينـة حـ : 1- العنوان : خل التفاح باللغة العربية والانكليزية .

2- الشركة المنتجة وهي أردنية ويوجد عنوان لشركتين للتجارة أحداهما ذات عنوان عراقي .

3- العنوان يوضحان الخل هو خل التفاح ... في حين توضح المحتويات انه

الخل يحتوي على: ماء ، حامض ألخليك 5% ، كراميل ونكهة التفاح. وتذكر لفظة الخل الصناعي. يذكر عنوان وموقع وبريد الشركة في الأردن .

4- العبوة زجاجية .

العينــة د : خل تمر مصنع منزلياً من التمر ألزهدي .

المواد الكيميائية والكواشف المستخدمة في البحث هي (Chemical grade)

2- طرائق العمل

قدرت حموضة أنواع الخل المدروسة على أساس النسبة المئوية لحامض ألخليك وذلك بالتسحيح مع هيدروكسيد الصوديوم 0.1ع ... وقدر الأس الهيدروجيني بجهاز (pH- meter) ونسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية (TSS%) بواسطة جهاز الرافراكتوميتر والكثافة بواسطة قنينة الكثافة Pycnometer وقدر الرماد حسب [8] وقدرت اللزوجة النسبية باستخدام جهاز Ostwaldt .. [8]

وقدرت الأحماض العضوية :الاوكزاليك والستريك والتارتايك والماليك والسكسنيك والفورميك والخليك والبنزويك بوحدات مايكروغرام / مل وذلك باستعمال جهاز HPLC بالظروف الآتية:

Column : supelcogel C610H (30cm x 7.8 mm) IDO – Mobile phase : 0.1% H3PO4 –Detection : Uv at 210 nm , flow rate : 1.8 () –Injection volume : 20Mlوقدرت كل من العناصر المعدنية (Pb ,Zn, Cd ,K ,Cu, Sn) باستخدام Atomic Absorption Spectrophotometer, Shimadzu, Japan

واجري تقييم حسي للعينات بإتباع طريقة Liha وآخرون (2000)[9] وذلك بتقييم صفات الخل من حيث : اللون والمظهر والطعم والنكهة والقبول العام واعطيت (100) درجة لكل منها وقام بالتقييم الحسي عشرة من المتخصصين بالصناعات الغذائية وعلوم الاغذية.

النتائج والمناقشة :

يشير الجدول (1) إلى بعض صفات أنواع الخل المدروسة ، وتوضح النتائج ارتفاع نسبة الحموضة في الخل المنتج منزلياً من التمور (العينة د) فقد بلغت 6.84 % وهي ضمن المواصفات القياسية التي حددت نسبة الحموضة للخل الطبيعي والصناعي بـ (4. 8%) [7] وعادةً ما تتفاوت نسب حموضة الخل الطبيعي المنتج في البيوت أو المعامل الأهلية الصغيرة بسبب عدم تثبيت ظروف الإنتاج المختلفة . وقد انخفضت نسبة الحموضة لخل النموذجين (آ ، ب) عن المواصفات القياسية فكانت (3.38، 3.21%) على التوالي ، في حين كانت حموضة الخل نوع (حـ) ضمن المواصفة القياسية وقد بلغت (4.92%) . وعند مقارنة نتائج النسب المئوية للحموضة مع الأس الهيدروجيني نلاحظ اختلاف pH لجميع أنواع الخل المدروسة مع تناسبها مع نسب الحموضة وذلك قد يعود إلى اختلاف أنواع الخل المدروسة بمحتواها من الأحماض العضوية الداخلة في تركيبها وبالتالي الاختلاف في ثوابت تفككها [10] .كما يوضح الجدول(1) نسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية التي تراوحت بين (2.50- 8.0%) وتفوق الخل المصنع منزلياً فكانت TSS له (8.0%) وهذا يعود إلى كونه خلاً طبيعياً في حين انخفضت هذه النسبة لباقي أنواع الخل التي أثبتها هذا البحث إنها صناعية .... وعادة ترتبط نسب الرماد معنوياً مع نسب TSS فكانت نسب الرماد الكلي منخفضة لأنواع الخل (آ ، ب ، حـ) حيث بلغت (0.15 ، 0,10 ، 0.10 %) على التوالي في حين كانت نسبة رماد الخل المصنع منزلياً (0.30%) . وهذه النتائج توكد إن أنواع الخل التجارية المذكورة هي صناعية وخارجة عن المواصفات القياسية التي تشير إلى إن الحد الأعلى لنسبة الرماد في الخل الصناعي تكون (0.04%) ونسبة الحد الأعلى للرماد في الخل الطبيعي تكون (0.6%) .

ويوضح الجدول (1) مقدار الكثافة لأنواع الخل المدروسة والتي كانت بمدى (1.028 ـ 1.034%) غم /سم3 وهذه النسب طبيعية وضمن المدى الذي ذكره [8] وذلك لأنواع خل المولت والتفاح والعنب والخل الصناعي .

كما يوضح الجدول (1) مقدار اللزوجة النسبية لأنواع الخل المدروسة ، وبالرغم من عدم اهتمام الكثير من الأدبيات العلمية لهذه الصفة ، فان النتائج تبين اختلاف كبير في قيم اللزوجة النسبية لأنواع الخل المدروسة فيلاحظ ارتفاعها لأنواع الخل التجارية آ ، ب ، حـ حيث بلغت (0.162 ـ 0.201) وانخفاضها الكبير في الخل المنتج منزلياً (0.092) ... وقد يفسر ارتفاع اللزوجة في الخل التجاري إلى إضافة بعض المواد التي تؤدي إلى ارتفاع اللزوجة علماً إن المواصفات القياسية العالمية والمحلية لم تسمح بإضافة المواد الملونة والمنكهة إلى الخل بنوعية الصناعي والطبيعي . إن تكرار مثل هذه النتائج قد ينفع في استخدام صفة اللزوجة كمؤشر للتمييز بين أنواع الخل الطبيعي والصناعي .

جدول (1) بعض الصفات الكيميائية والفيزيائية لنماذج لخل المدروسة

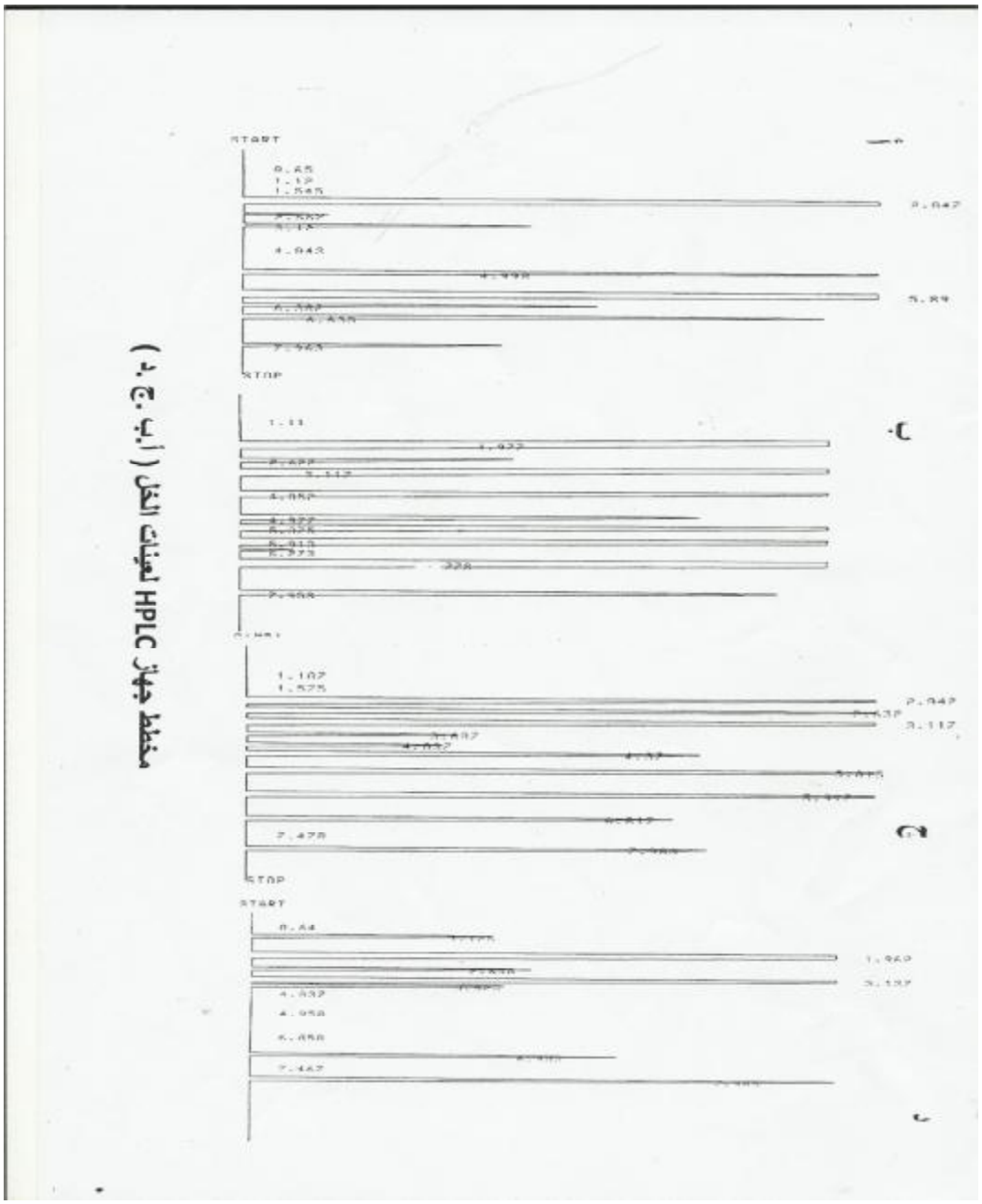
النموذج	الحموضة %	الأس الهيدروجيني	TSS %	الرماد %	الكثافة (غم/سم3)	اللزوجة النسبية
آ	3.84	3.76	3.50	0.15	1.034	0.162
ب	3.12	3.83	2.50	0.10	1.031	0.201
حـ	4.92	3.50	2.50	0.10	1.034	0.183
د	6.84	3.60	8.0	0.30	1.028	0.092

يشير الجدول (2) ومنحنيات جهاز HPLC إلى مقدار الأحماض العضوية مايكرو غرام / مل لأنواع الخل المدروسة ... حيث يلاحظ إن الخل المنتج منزلياً (د) يحتوي على النسبة الأقل من كل من الأحماض العضوية : ألستريك ، أماليك ، السكسنيك ، الفورميك ، ألخليك وكانت نسبها كالأتي على التوالي (61.613 ، 3.962 ، 14.609 ، 15.924 ، 32.760) مايكروغرام/مل ، ومقارنة هذه النتائج بمحتويات الأنواع آ ، ب ، حـ من الأحماض ، يتضح ارتفاع نسبة حامض الفورميك في الأنواع التجارية وهذا يؤكد أنها صناعية ، حيث أشار العكيدي [11] إلى إن ارتفاع هذا الحامض يشير إلى إن الخل محضر صناعياً ... كما إن انخفاض حامض السكسنيك في الخل الطبيعي وارتفاعه في الأنواع التجارية يؤكد إن هذه الأنواع

صناعية وليست طبيعية كون إن هذا الحامض يوجد بكميات نادرة في الفاكهة ومنها التمور [12] .. عموماً فأن وجود الأحماض العضوية الأخرى يعود إلى تخليقها في دورة حامض ألستريك والدورات الايضية الأخرى وتختلف نسبتها حسب نوع الفاكهة والخضر ومدى نضوجهما ، وان وجودها في الخل التجاري قد يعود الى إضافتها الى المنتوج المصنع الذي قد يستورد بتراكيز عالية ويخفف في معامل القطاع الخاص لأجل الاستعمال التجاري . لقد اكد [13] ان الخل الصناعي المنتج من الكحول لم تلاحظ فيه الأحماض العضوية المذكورة عدا حامض الخليك .

جدول (2) مقدار الأحماض (مايكرو غرام / مل) والمقدرة بجهاز HPLC

أنواع الخل	الاوكزاليك	ألستريك	التارتريك	ألماليك	السكسنيك	الفورميك	ألخليك	البنزويك
آ	10.660	85.480	24.364	19.725	46.379	113.58	41.47	26.595
ب	5.752	101.687	65.838	84.400	43.320	55.070	88.989	26.738
حـ	4.737	91.428	35.548	23.991	45.667	43.452	38.831	25.280
د	17.185	61.913	41.357	3.962	14.609	15.924	23.760	35.219



يلاحظ من الجدول (3) تركيز بعض العناصر المعدنية في أنواع الخل المدروسة وأثبتت النتائج ارتفاع تركيز عنصر الخارصين (Zn) في نموذج الخل ب فقد بلغت 0.45 مايكرو غرام /مل في حين كان تركيزه متقارباً في الأنواع الاخرى . وتنطبق هذه النتيجة أيضا على عنصر البوتاسيوم (K)،وتراوح تركيز عنصر الكادميوم (Cd) بين(0.015 ـ 0.035) مايكروغرام/مل، وعنصر النحاس (Cu) بين (0.10 ـ 0.32) مايكرو غرام / مل والقصدير (Sn) بين(0.05 ـ 0.09) مايكرو غرام / مل والرصاص (Pb) بين (0.08 ـ 0.10)مايكروغرام/مل. ويلاحظ أن جميع هذه التركيزات بالرغم من تفاوتها إلا أنها خاضعة للمواصفات القياسية وضمن المدى المسموح به لمعظم المواصفات العالمية NAFDAC[14] والعراقية... وعموماً فان العناصر المعدنية في الخل تعود إلى المواد الخام التي صنع منها إضافة إلى الماء المستعمل في الإنتاج ، إلا أن بعض تلك العناصر تفقد أو يقل تركيزها خلال عمليتي التخمير الكحولي والخليكي .(العكيدي ، 2002)[11].

جدول (3) تركيز بعض العناصر المعدنية في عينات الخل المدروسة

أنواع الخل	تركيز العناصر المعدنية / مايكروغرام / مل					
	Zn	Cd	K	Cu	Sn	Pb
آ	0.35	0.035	1.23	0.1	0.09	0.09
ب	0.45	0.027	1.38	0.23	0.08	0.10
حـ	0.36	0.025	1.21	0.32	0.06	0.08
د	0.38	0.015	1.22	0.21	0.05	0.08

يشير الجدول (4) إلى نتائج التقييم الحسي لأنواع الخل المدروسة ويلحظ ارتفاع تقييم الخل المنزلي (د) من حيث كل من اللون والطعم والنكهة بالمقارنة مع الأنواع التجارية ، في حين كانت تقييم صفة المظهر هي الأقل بالمقارنة في حين كانت نتائج القبول العام متقاربة من بعضها ... وقد يعود انخفاض قيمة التقييم لصفة المظهر للخل المنزلي إلى العكارة الواضحة التي تظهر أحيانا بسبب عمليات التخمير أو عدم ترويقة بصورة تامة ... عموماً فان تطور صفات النكهة والطعم للخل المنزلي (الطبيعي) يعود إلى المركبات الأروماتية المنتجة خلال عمليات التخمير مثل : الالدهايدات والكحولات والفينولات والاحماض العضوية وغيرها [3].

جدول (4) التقييم الحسي لأنواع الخل المدروسة

أنواع الخل	اللون	المظهر	الطعم	النكهة	القبول العام
آ	87	90	85	85	87
ب	90	88	89	86	87
حـ	87	86	89	86	88
د	91	85	91	91	86

ومن خلال النتائج المشار إليها ، نستنتج أن عينات الخل المدروسة (آ، ب ، حـ) هي صناعية وليست طبيعية لاتنطبق عليها الكثير من المواصفات القياسية ، كما توصلت هذه الدراسة إلى نجاح استخدام تقنية HPLC في التمييز بين أنواع الخل إضافة إلى طرق التحليل التقليدية ، كما توضح النتائج أهمية متابعة المنتجات الغذائية من حيث أمكانية تلوثها بالعناصر الثقيلة ... وتوصي هذه الدراسة بأهمية استخدام مؤشرات كيميائية ونوعية أخرى لدراسة مثل هذه المنتجات الغذائية وغيرها.

المصـادر

1. Tesfaye ,W. ; Morales , M. L. and Troncoso, A. M. (2002). Wine vinegar : technology, authenticity and qnality evaluation. Trends in Fd . Sci. & technol . (13)12 – 21.
2. Fushimi , T. , Suruga , K. and Goda ,T. (2006), Dietary acetic acid reduces serum cholesterol and triacylglycerols in rats fed a cholesterol rich diet . British J. of Nutrition . 95 ,916 – 924 .
3. Shahidi ,F. ; Mcdonald , J. and Zhong, Y.(2008), Phytochemicals of foods ,beverages & fruit vinegars : chemistry and health effects. Asia pac J. clin. Nutr. 17(SI) 380 – 382.
4. Chang , J. ; Choi , J. ; JungIm, Gi. And Jung ,H. H. (2011), Dilute vinegar therapy for the management of Spontaneous external auditory canal cholest eatoma. Eur Arch Otorhinolaryngol. 8. July .
5. Joint FAO /WHO Food Standards programme (2000), Codex standards for ,chocolate and miscellaneous. Codex standards for vinegar .codex stan . 162 Ginebra.
6. الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية (1987) المواصفة القياسية
7. صومانو ، شمعون كوركيس (1988) السيطرة النوعية والمواصفات القياسية للأغذية ـ وزارة التعليم العالي والبحث العلمي . جامعة الموصل .
8. Egan , H. ; Kirk , R.S. and Sawyer,R., (1988). Pearsons chemical analysis of food .8th ed . Longman Scientifac &Technical 591 PP
9. Liha ,E. S. J. Anna, E.S. and Meinert, E. M. (2000), Utilization of bee honey for vinegar production at laboratory .scal .acta. venzolang ,51,231- 235.
10. Subbulakshmi , G. and Udipi , S. A. (2001). Food processing and preservation .New Age International (P) Limited, pub. New Delhi.
11. العكيدي ، حسن خالد (2000) التصنيع الغذائي للتمور .دارزهران. للنشر والتوزيع . عمان .

12. ساجدي ، عادل جورج ومحمد علي ، علاء يحيى (1983) كيمياء الأغذية قسم الصناعات الغذائية - كلية الزراعة . جامعة البصرة.

13. Agular, A. ; Alencar ; R. A. and Goncalues ,R. A. F. (2005), Determination of organic acids and ethanol in commercial vinegars . Braz. J. Food Technol. ,5 SIPAL, marco.

14. National Agency for Food and Drug Abministration (NAFDAC) ,(2007). http: //www.nafdacnigeria . org/food .html.

Study of some commercial kinds of vinegar sold at local market & comparing with the specification standards

[1] Bayan .Y.AL-Abdulla, [2] Enas .KH. Ahmed

[1] Food Science Dept., Agric. College, Tikrit University, Tikrit, Iraq.
[2] Agric. Engineer, head quarter Tikrit University, Tikrit, Iraq.

Abstract

The chemical composition for three samples of commercial vinegar and a sample of domestic vinegar was studied .. It was concluded : acidity , pH , TSS , ash , density and specific viscosity . organic acids : oxalic , citric, tartaric , malic , snccinic , formic , acetic and benzoic were estimated by HPLC . Minerals : Sn , Cu , K, Cd , Zn , Pb were determined. Sensory evaluation is done . results showed that commercial samples of vinegar were artificial ,they were not natural . Also the results revealed the importance of using some of organic acids ,TSS, ash and sensory evaluation as indicators of distinction between evaluation as indicators of distinction between natural and artificial vinegars.