# دراسة بعض الخصائص الفيزيوكيميائية لخل العنب وخل الرمان المنتج مخبرياً بالطريقة السطحية

**مريم بنا [1] * ومحمد العظم [1]**

**(1). قسم تقانات الهندسة الغذائية، كلية الهندسة التقنية، جامعة حلب، حلب، سورية.**

(*للمراسلة الباحثة: مريم بنا، البريد الإلكتروني: mariambanna18@gmail.com، هاتف:0994580526)

تاريخ الاستلام:2022/11/14 تاريخ القبول:2023/03/8

**الملخص:**

تضـمنت الدراسـة إنتاج خل العنب وخل الرمان بإضـافة وبدون إضـافة خميرة والتطعيم بخل خام بالطريقة السـطحية مخبرياً، ودراسـة بعض الخصـائص الفيزيوكيميائية للخل الناتج حيث تم قياس (نسبة المواد الجافة والمواد الصلبة الذوّابة والكثافة والرماد والـ pH والسكريات المُرْجِعة والفينولات الكلية وحمض الخل). أظهرت النتائج تفوق العينات المضـاف إليها خميرة والمطعّمة بخل خام بكافة الخصـائص الفيزيوكيميائية عن العينات التي لم يضـاف إليها خميرة أو خل خام وكانت الفروق معنوية. حيث ازدادت نسبة حمض الخل في عينتي خل العنب الأولى المضاف إليها الخميرة والثانية المضـاف إليها خميرة وخل خام حيث بلغت (10.98،6.19) % على التتالي، وازدادت كمية الفينولات الكلية حيث بلغت لكلتا عينتي خل العنب (324.53، 349.07) ملغ/ل على التتالي. وبالنسـبة لخل الرمان كان للخميرة تأثير واضـح في انخفاض قيم السـكريات المُرجعة فبلغت في العينتين الأولى المضـاف إليها الخميرة والثانية المضـاف إليها خميرة وخل خام (3.08،1.18) % على التتالي، وانخفضت قيم الـ pH لهما فكانت (2.63،2.8) % على التتالي، وبالتالي زيادة في نسبة حمض الخل الناتج حيث بلغت (4.91،7.51) % على التتالي.

**الكلمات المفتاحية:** خل العنب، خل الرمان، الطريقة السطحية، أورلينز، نسبة حمض الخل.

**المقدمة:**

الخَلّ (Vinegar) هو المادة النّاتجة عن عملية تحويل السوائل الكحولية بواسطة الجراثيم الخليّة *Acetobacter* إلى حمض الخل، و يُعرّف الخل حسب المواصفات القياسية السورية 1995/230 بأنّه ناتج أكسدة نواتج عملية التخمر الكحولي على أن لا تقل نسبة حمض الخل عن 6 غرام / 100مل على درجة حرارة 20 ْم وأن لا تزيد نسبة الكحول فيه عن 0.5%وأنْ تتوفر فيه النكهة المميزة ولا يُضاف إليه ملونات صناعية ويُسمح بإضافة الكراميل، وأنْ يكون الخل رائقاً خالياً من ديدان حمض الخل والرّواسب ما عدا رواسب جراثيم الخل وأغشيتها، وتُجرى له عملية بسترة على درجة حرارة 60 ْم لمدة 5 دقائق ويُعبَّأ في زجاجات محكمة القفل أو يُخزَّن في عبوات خشبية نظيفة (دهان ومحيو،2016; Steinkraus, 2012)

كلمة vinegar مشتقة من الكلمة الفرنسية vinaigre والتي تعني "النبيذ الحامض". فإن تُرِك الخمر مفتوحاً في الهواء بسرعة يصبح حامضاً ويتحول إلى نبيذ حامض، يمكن التعرف عليه برائحته وطعمه اللاذع. (Chiang,2003)

**طبيعة التخمر:**

يعتمد إنتاج الخل على حدوث عِدّة تفاعلات متعلقة بالتخمر والأكسدة بوجود خمائر وجراثيم، ويتم إنتاج الخل على مرحلتين:

المرحلة الأولى:

مرحلة تحويل السكر القابل للتخمر إلى كحول، وتتم عادة باستخدام خميرة من جنس *Saccharomyces* والخميرة الأكثر شيوعاً المستخدمة لعملية التخمير صناعياً هي S. *cerevisiae*. فهي توفر أنقى تخمّر كحولي وتُحقِّق الحد الأقصى لإنتاج الإيثانول وأقل تركيز للمركبات الثانوية، ولها القدرة على تخمير جميع الركائز بكفاءة وخاصة ذات المنشأ النباتي (فواكه، خضروات وحبوب)، ولكن إلى حد أقل من الركائز ذات المصدر الحيواني, وهذه الخمائر هي الأكثر قوة وتحمل الإيثانول (2006) , Querol. ويمكن تمثيل التفاعل في هذه المرحلة تبعاً للمعادلة التالية:

$$C_6H_{12}O_6 + Yeast \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

المرحلة الثانية:

مرحلة أكسدة الكحول إلى حمض خل بواسطة جراثيم حمض الخل، تتم بنزع الهيدروجين من الإيثانول على خطوتين متتاليتين وهذا يعتمد على نظام السيتوكروم في الخلية لنقل الهيدروجين إلى أكسجين الغلاف الجوي كمستقبل نهائي، كما في المعادلات التالية:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{-2H} CH_3CHO + H_2O$$

$$CH_3CH_2(OH)_2 \xrightarrow{-2H} CH_3COOH + H_2O$$ (فالح،2012)

**طرائق التخمير:**

أ- **طريقة التخمر السطحي أو الطريقة البطيئة:**

كانت جميع الطرائق المتبعة قديماً بالتخمّر الخلي تتم بأسلوب التخمر السطحي وبهذه الطريقة لا يتحرك الوعاء المستخدم للتخمير وإنما يتم تلامس الهواء لسطح السائل فقط وتبقى مستنبتات الجراثيم على السطح حيث المكان الذي يلامسه الهواء. وفي غالب الأحيان تنشأ طبقة مخاطية سُمّيت بأم الخل، هذه الطبقة تقوم بتخمير السائل الكحولي بشكل بطيء جداً والذي يستمر لعدة أشهر. إحدى هذه الطرائق هي **طريقة أورلينز(Orleans)**: وهي طريقة مستمرة على الرغم من إجرائها في براميل بسعة 200 ليتر ويُرَّكب على جانبها صنبور لسحب الخل مع وجود فتحة في الجانب العلوي مغطاة بشبكة سلكية للتهوية، يُملأ حوالي ثلث إلى ربع البرميل بخل جيد غير مبستر ويُعتبر كبادئ ويساعد في نفس الوقت على تواجد الحموضة المطلوبة لمنع نمو الأحياء الدقيقة الأخرى غير المرغوبة، ويُضاف السائل الكحولي الناتج من عملية التخمر الكحولي ويُكَّمل به البرميل حتى المنتصف ويُدْخَل الهواء من خلال الفتحة العلوية لإتمام الأكسدة الخلية، ويُتْرك البرميل مدّة ثلاثة أشهر ويبدأ بعدها الإنتاج المستمر فيُسحب حوالي ربع الخل ويضاف مثل حجمه من السائل المتخمر، ويمكن بذلك سحب كمية مماثلة كل شهر فتصبح العملية مستمرة، ونحصل على خل مائدة جيد بهذه الطريقة ولكنها مكلفة وتحتاج لمدة طويلة (Hailu *et al*., 2012; Ewaidah, 2019).

ب- **الطريقة السريعة (Quick Method):**

وهي طريقة حديثة تعتمد على توفير مساحة سطح كبيرة تسمح بحدوث اتصال بين جراثيم حمض الخل والمادة الكحولية الأولية والأكسجين وذلك للمساعدة في أكسدة السائل الكحولي إلى حمض خل، وتتم في مخمّرات ضخمة، ومن هذه الطرائق طريقة المولد وطريقة التخمّر بالغمر. (دهان ومحيو،2016)

أُجْريتْ عدّة أبحاث دُرِس من خلالها الخصائص الفيزيوكيميائية لعصير وخل العنب حيث حَضّر Antoniewicz *et al*., (2021) خل عنب بإجراءين مختلفين: الأول بإضافة ماء مقطر لمهروس العنب بنسبة (1:1)، والإجراء الثاني بإضافة ماء مقطر بنسبة

(1:1) لمهروس العنب وإضافة سكر المائدة (70 غ لكل ليتر ماء) من كتلة الفاكهة، تم إجراء التخمير عن طريق الخمائر الطبيعية الموجودة في العنب على درجة حرارة 24° م لمدة شهرين (أيلول وتشرين الأول) باستخدام ثمار العنب كاملة بدون العراميش، تراوح تركيز حمض الخل في العينات من 90.12mM/l – 469.94 حيث كانت أعلى نسبة للعينات المضاف إليها سكر المائدة، وبالنسبة لرقم الحموضة فكانت القيم بين 2.955 و3.517، وتراوحت قيم نسبة الفينولات الكلية بين 289 mg$_{GAE}$/l–1447.77

قام Kumar *et al*., (2017) بدراسة الخصائص الفيزيوكيميائية لخل العنب المُحضَّر بالطريقة السطحية، فقد استخدموا بالدراسة أوعية سعة 3 ليتر، استغرقت مدة التخمر الخلي في الطريقة السطحية 47 يوماً، بدرجة حرارة الغرفة، وكانت القيم الابتدائية لعصير العنب الابتدائي pH=2.80 والحموضة الكلية 45.12 g/l، وبالنسبة لخل العنب الناتج فقد كانت الكثافة 1.0126غ/سم$^3$ ونسبة حمض الخل 54.94 غ/ل وكمية المواد الجافة 1.71 غ/ل وكمية الرماد 1.71 غ/ل و pH=2.68 ومحتوى الفينولات الكلية 433.31mg$_{Gal}$/l وكمية السكريات المرجعة 2.83 غ/ل.

أجرى Abdula, (2016) دراسة بعض الصفات الفيزيوكيميائية لخل العنب، فكانت الحموضة الكلية 4.46% و pH= 3.43ونسبة الإيثانول 0.53% ونسبة الرطوبة 96.107% والبريكس 4.3 ونسبة الرماد 0.52% والكثافة 1.025

قام Ozturk *et al*., (2015) بدراسة بعض الصفات الفيزيوكيميائية لخل العنب وخل الرمان المنتج منزلياً بتركيا، حيث تراوحت قيم ال pH لخل العنب بين 2.70–3.90 وتراوحت حمض الخل بين (0.32–5.68%) والبريكس 1.22–20.80. وكانت قيم خل الرمان كالتالي: تراوحت قيم ال pH بين 2.88–3.69 ونسبة حمض الخل (1.04–3.38 %) والبريكس 1.32–2.63.

## 1. أهمية وأهداف البحث:

يُعدُّ الخل من المواد الغذائية المحببة لدى البشر منذ الأزل، نظراً لتنوع مصادره وسهولة تصنيعه، بالإضافة إلى مجال استخداماته الصناعية المتشعبة، وعلاوة على فوائده الصحية الجمة لغناه بمضادات الأكسدة، ونظراً لعدم وجود دراسات محليّة سابقة عن خصائص الخل المنتَج بالطريقة السطحية وتأثير الخميرة في التصنيع، **فقد هدف البحث إلى:**

- إنتاج خل العنب. بالطريقة السطحية مع وبدون إضافة خميرة.
- إنتاج خل العنب. بالطريقة السطحية بإضافة خميرة وخل خام.
- إنتاج خل الرمان. بالطريقة السطحية مع وبدون إضافة خميرة.
- إنتاج خل الرمان. بالطريقة السطحية بإضافة خميرة وخل خام.
- دراسة بعض الخصائص الفيزيوكيميائية للخل الناتج.

## 2. مكان وتاريخ البحث:

تم إنجاز هذا البحث في مخبر التحليل الآلي للأغذية ومخبر الكيمياء الفيزيائية بكلية الهندسة التقنية بجامعة حلب، وذلك خلال الفترة الواقعة بين بداية شهر تشرين الثاني 2021 ونهاية شهر شباط 2022.

## 3. المواد وطرائق العمل:

### 4-1- المواد:

1. عنب أبيض طازج من السوق المحلية لمدينة حلب – سوريا.
2. رمان طازج من السوق المحلية لمدينة حلب.
3. خميرة جافة فورية (*Saccharomyces Cerevisiae*) من السوق المحلية لمدينة حلب.

4. خل خام غير مبستر مصنع منزلياً.

**4-2-طرائق العمل:**

**أولاً: مرحلة تحديد الصفات الفيزيوكيميائية لعصيري العنب والرمان:**

1. أُخِذَ 300 غرام من عينة العنب رُمِّز لها بالرمز (G) ونُزِعت العناقيد عن حبات العنب وغُسِلت وجُفِّفت هوائياً، ثم هُرست بواسطة عصارة كهربائية لمدة ثلاث دقائق ورُشحت، واستُخدِم العصير في تقدير بعض الصفات الفيزيوكيميائية.

2. أُخِذَ 300 غرام من عينة الرمان رُمِّز لها بالرمز (P) ونُزِعت القشرة واللحاء وهُرست حبات الرمان بواسطة عصارة كهربائية لمدة ثلاث دقائق، ورُشحت، واسْتُخدِم العصير الناتج في تقدير بعض الصفات الفيزيوكيميائية.

**ثانياً: مرحلة التخمر الكحولي:**

1. عُقِّمت ثلاث مطربانات زجاجية بالأتوكلاف ذات سعة 1 ليتر لكل منها، ووُضِع في كل مطربان 700 غرام من حبات العنب منزوعة العناقيد والمهروسة بواسطة عصارة كهربائية لمدة ثلاث دقائق، غُطِّي المطربان الأول بغطاء قماشي ورُمِّز له بالرمز ($G_1$)، أُضِيفت الخميرة الجافة الفورية مباشرة بنسبة 1% إلى المطربان الثاني والثالث ورُمِّز لهما بالرمز ($G_3$،$G_2$) على الترتيب، أُضيف للمطربانات السابقة عدة قطع من عرامش العنب غير المغسولة (لوجود جراثيم حمض الخل طبيعياً على سطح العرامش) وغُطِّيَت المرطبانات بغطاء قماشي. ووُضعت بمكان مظلم بدرجة حرارة الغرفة (5±24 ْم) ببداية شهر تشرين الثاني، استغرقت مرحلة التخمر الكحولي لكل العينات 60 يوماً حيث قُيِسَت نسبة الكحول بفترات زمنية متفاوتة.

2. وُضِع في ثلاث مطربانات زجاجية معقمة أخرى ذات سعة 1 ليتر في كل منها 700 غرام من حبات الرمان وهُرست داخل المطربان بواسطة عصارة كهربائية لمدة ثلاث دقائق، لم يُضاف للمرطبان الأول خميرة ولا خل خام والذي رُمِّز له بالرمز ($P_1$)، وأُضيف خميرة جافة بنسبة 1% إلى المطربان الثاني والثالث ورُمِّز لهما بالرمز ($P_3$،$P_2$) على الترتيب، أُضيف للمطربانات السابقة عدة قطع من قشور الرمان غير المغسولة (لوجود جراثيم حمض الخل طبيعياً على سطح القشور) ومن ثم غُطِّيت المرطبانات بغطاء قماشي. ووُضعت بمكان مظلم بدرجة حرارة الغرفة (5±24 ْم) ببداية شهر تشرين الثاني، استغرقت مرحلة التخمر الكحولي لكل العينات 65 يوماً حيث قُيِسَت نسبة الكحول بفترات زمنية متفاوتة.

**ثالثاً: مرحلة الأكسدة الخلية:**

فُتِحت المطربانات لعينات العنب والرمان، وإضافة خل خام نسبة حمض الخل فيه (8.63 %V) بنسبة (1:5) (سائل كحولي: خل خام) إلى المرطبان الثالث فقط لكلا السائلين الكحوليين. وطُبقت عملية الأكسدة الخلية بطريقة أورلينز حيث وضع السائل الكحولي لكل مرطبان في وعاء زجاجي ذو سطح واسع وتُرك بدرجة حرارة الغرفة لمدة أربعة أيام.

**الاختبارات:**

**الأجهزة والأدوات المستخدمة:**

استُخدم في هذا البحث الأجهزة الآتية:

1-. جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis-Spectrophotometer إنتاج شركة DNB التايوانية.

2-. جهاز الريفراكتوميتر إنتاج شركة KRÜSS الألمانية.

3-. مقياس pH رقمي إنتاج شركة EZDOالتايوانية.

4-. ميزان بدقة 0.01 g إنتاج شركة AND الصينية.

5- خلاط كهربائي مغناطيسي إنتاج شركة Lab Tech الصينية.

6- حمام مائي إنتاج شركة M.L.E الإيطالية

7- جهاز أتوكلاف إنتاج شركة Wisd الألمانية.

8- زجاجة بيكنومتر سعة 25 مل.

**المحاليل المستخدمة:**

اسْتُخدمت مجموعة من المواد الكيميائية النقية هندية المنشأ لإنجاز هذا البحث وهي الإيثانول والميثانول وهيدروكسيد الصوديوم 99%وحمض الكبريت المركز 95% وثنائي كرومات البوتاسيوم وكاشف ثنائي نترو حمض السالسيليك (DNS) وترترات الصوديوم والبوتاسيوم وكاشف فولين وحمض الغاليك وكربونات الصوديوم اللامائية وفروسيانيد البوتاسيوم.

**رابعاً: دراسة بعض الصفات الفيزيوكيميائية لخل العنب والرمان الناتج:**

قُيِسَت بعض الصفات الفيزيوكيميائية للخل الناتج وهي (نسبة المواد الجافة والمواد الصلبة الذوّابة والكثافة والرماد والـ pH والسكريات المُرْجِعة والفينولات الكلية وحمض الخل).

**طرائق التحليل:**

**1. تحديد نسبة المواد الجافة:**

قُدِّرت نسبة المواد الجافة بطريقة التجفيف بالفرن الكهربائي(2017) ,.Singh *et al* .

**2. تقدير نسبة المواد الصلبة الذوابة (Brix):**

قُيِسَت نسبة المواد الصلبة الذوابة في العينات بواسطة جهاز جهاز الريفراكتوميتر الإلكتروني، بدرجة حرارة الغرفة (20±2 م°)، حسب طريقة Jamaludin[(b)] *et al*., (2016)

**3. تقدير الكثافة النسبية:**

حُسِبت الكثافة النسبية بالطريقة التي استخدمها Zuritz *et al*., (2005).

**4. تقدير نسبة الرماد:**

قُدِّرت نسبة الرماد بطريقة الترميد حسب Jamaludin[(a)] *et al*., (2016).

**5. تقدير درجة الحموضة pH:**

قُدِّرت درجة الحموضة باستخدام جهاز الـ pH وسُجلت القراءة الظاهرة على شاشة الجهاز حسب طريقة ( Jamaludin[(b)] *et al*., 2016).

**6. تقدير السكريات المُرْجِعة بطريقة (DNS):**

قُدِّرت نسبة السكريات المُرجِعة بطريقة حمض ثنائي نترو ساليسيليكDNS (Kong *et al*., (2018). وقُيست الامتصاصية بجهاز السبيكتروفوتوميتر عند طول موجة 540 nm.

**7. تقدير الفينولات الكلية:**

حُسِبت نسبة الفينولات الكلية بطريقة Folin-Ciocalteu، Kong *et al*., (2018). وقُيست الامتصاصية بجهاز السبيكتروفوتوميتر عند طول موجة 765nm.

**8. تقدير نسبة الحموضة الكلية:**

قُدِّرت نسبة الحموضة الكلية بتطبيق طريقة pH مترية (Nelson, (2009. بالمعايرة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 N.

**9. تقدير نسبة الكحول الإيثيلي:**

قُدِّرت نسبة الكحول بطريقة ثنائي كرومات البوتاسيوم (Tupe *et al.*, (2018 وقُيست الامتصاصية بجهاز السبيكتروفوتوميتر عند طول موجة 578 nm.

**خامساً: التحليل الإحصائي:**

نُفِّذت التجارب وفق تصميم القطاعات العشوائية الكاملة بمعدل ثلاث مكررات وتمت مقارنة المتوسطات باستخدام قيمة أقل فرق معنوي L.S.D عن مستوى ثقة 95%، باستخدام برنامج Genstat V12.0.

**4. النتائج والمناقشة:**

يبين الجدول (1) بعض الصفات الفيزيوكيميائية لعصير العنب. يظهر من الجدول (1) تقارب قيم الـ pH ونسبة الحموضة مع ما توصل إليه الباحثون (Ullah *et al.*, (2019 والتي بلغت (4.10، 6.38) على الترتيب، حيث تُساعِد درجة الحموضة ضمن مجال (4–4.8) في تثبيط نمو أنواع كثيرة من الجراثيم غير المرغوبة أثناء عملية التخمر (دهان ومحيو، 2016).

**الجدول (1): بعض الصفات الفيزيوكيميائية لعصير العنبG**

| الاختبار | النتيجة |
|---|---|
| **نسبة المواد الجافة (%)** | 18.632±0.01 |
| **المواد الصلبة الذائبة** | 17.820±0.02 |
| **الكثافة (غ/سم$^3$ في 25 ْم)** | 1.012±0.01 |
| **نسبة الرماد (ملغ/100مل)** | 170.33±0.58 |
| **درجة الحموضة(pH)** | 4.183±0.01 |
| **نسبة السكريات المرجعة(%)** | 16.83±0.01 |
| **كمية الفينولات الكلية (ملغ/ل)** | 255.02±0.01 |
| **نسبة الحموضة (%) *** | 6.36±0.01 |

***الحمض السائد هو حمض الترتريك.**

يُبيِّن الجدول (2) بعض الصفات الفيزيوكيميائية لعصير الرمان المدروس. تَميَّز عصير الرمان المستخدم في البحث بارتفاع في نسبة السكريات المرجعة وكمية الفينولات الكلية، حيث يتعلق مردود إنتاج الخل بكمية السكريات، كما تُعتبر المركبات الفينولية من المركبات الهامة كونها مضادات أكسدة لقدرتها على كنس الجذور الحرة وتخلِّب أيونات المعادن الانتقالية وتقلِّل المؤكسدات (Chen *et al.*,2016).

**الجدول (2): بعض الصفات الفيزيوكيميائية لعصير الرمانP**

| الاختبار | النتيجة |
|---|---|
| **نسبة المواد الجافة (%)** | 11.48±0.01 |
| **المواد الصلبة الذائبة** | 12.07±0.01 |
| **الكثافة (غ/سم$^3$ في 25 ْم)** | 1.018±0.01 |
| **نسبة الرماد (ملغ/100مل)** | 181.35±0.58 |
| **درجة الحموضة(pH)** | 3.28±0.001 |
| **نسبة السكريات المرجعة(%)** | 10.86±0.12 |
| **كمية الفينولات الكلية (ملغ/ل)** | 270.91±0.18 |
| **نسبة الحموضة* (%)** | 4.98±0.01 |

*** الحمض السائد هو حمض الستريك**

أظهرت نتائج الجدول (2) توافق قيم الـ pH ونسبة السكريات المرجعة والبريكس مع ما توصل إليه عبد الحميد وآخرون، (2017)، فقد ذكروا أن مجال الـ pH تراوح بين (3.2–4.91) ونسبة السكريات المرجعة (10.24–12.11) والبريكس (13.52–16) فلِقِيَم البريكس المرتفعة أهمية من الناحية التصنيعية لمنتجات الرمان كصناعة الدبس وغيرها. ولحموضة عصير الثمار دور مهم في الحفاظ على الخصائص الحسية للمنتج المصنَّع منه Jamaludin[(b)] *et al* (2016)، وكانت نسبة الفينولات ضمن المجال الذي ذكره Tehranifar *et al.*, (*2010*)، الذي تراوح بين (296–958) ملغ/ل.

الجدول (3) يوضح تغيرات نسبة الكحول لعينات العنب خلال مدة التخمر الكحولي والتي استغرقت 60 يوماً. من بيانات الجدول (3) يظهر ازدياد في كمية الكحول المنتجة مع الزمن، كان زمن التخمر الكحولي طويلاً نسبياً، قد يكون ذلك بسبب الانخفاض في درجة الحرارة من 24 ْم في اليوم الأول إلى 15 ْم في نهاية مرحلة التخمر الكحولي والذي أثَّر على عمل الخمائر بسبب الإجهاد الحراري الذي تعرضت له، فكمية الكحول المنتجة تتأثر بالخمائر وليس بدرجة الحرارة (Kokkinomagoulos *et al.*, 2020). كانت القيم لعينتي G2 وG3 أعلى من قيم G1، يعزى ذلك إلى عمل الخميرة المضافة الذي ساهم في زيادة تحول السكريات إلى كحول إيثيلي(Querol,2006).

**الجدول (3): تغيرات نسبة الكحول V/V% خلال مرحلة التخمر الكحولي لعينات العنب**

| عدد الأيام | G1 | G2 | G3 |
|---|---|---|---|
| **0** | - | - | - |
| **10** | 0.68±0.10 | 1.84±0.01 | 1.82±0.01 |
| **20** | 1.98±0.01 | 3.11±0.01 | 3.15±0.01 |
| **30** | 2.48±0.01 | 4.28±0.01 | 4.25±0.01 |
| **40** | 3.73±0.01 | 6.08±0.01 | 6.13±0.01 |
| **50** | 5.20±0.06 | 8.11±0.01 | 8.30±0.06 |
| **55** | 6.11±0.01 | 11.31±0.01 | 11.23±0.01 |
| **60** | 5.63±0.01 | 10.62±0.06 | 10.43±0.01 |

يوضح الجدول (4) تغيرات نسبة الكحول لعينات الرمان خلال مدة التخمر الكحولي والتي استغرقت 65 يوما. من بيانات الجدول (4) يظهر ازدياد كمية الكحول المنتجة مع الزمن، كان زمن التخمر الكحولي طويل نسبياً، يعزى ذلك إلى الانخفاض في درجة الحرارة كما أسلفنا سابقاً. كانت قيم الكحول الإيثيلي لعينتي $P_2$ و3P متقاربة وأعلى من عينة $P_1$ بسبب تأثير الخميرة كما أسلفنا سابقاً.

استغرقت مرحلة الأكسدة الخلّية أربعة أيام تم بعدها دراسة بعض الخصائص الفيزيوكيميائية للخل الناتج، وهي مبينة بالجدول (5،6).

**الجدول (4): تغيرات نسبة الكحول V/V% خلال مرحلة التخمر الكحولي لعينات الرمان**

| عدد الأيام | $P_1$ | $P_2$ | $P_3$ |
|---|---|---|---|
| **0** | - | - | - |
| **10** | 0.48±0.01 | 1.78±0.06 | 1.74±0.01 |
| **20** | 1.61±0.06 | 2.69±0.01 | 2.70±0.01 |
| **30** | 2.11±0.01 | 3.99±0.01 | 3.97±0.01 |
| **40** | 2.51±0.01 | 4.65±0.01 | 4.67±0.01 |
| **50** | 2.69±0.01 | 5.82±0.01 | 5.79±0.01 |
| **55** | 3.33±0.06 | 6.79±0.01 | 6.80±0.01 |
| **60** | 3.81±0.01 | 7.80±0.01 | 7.77±0.01 |
| **65** | 3.45±0.01 | 6.33±0.01 | 6.30±0.06 |

من خلال التحليل الإحصائي للجدول (5) عند أقل فرق معنوي عند مستوى ثقة 95% بالنسبة لعينات $G_2$،$G_3$ انخفضت قيم

السكريات المرجعة والـ pH والبريكس عن $G_1$ بشكل ملحوظ معنوياً (P<5%)، يعود الفضل بذلك إلى تأثير الخميرة وبكتريا حمض الخل Turhan *et al.*, (2016). تفوقت نسبة حمض الخل لعينة $G_3$ على عينتي $G_1$ و$G_2$ والفروقات معنوية(P<5% ) كون إضافة خل خام غير المبستر (المحتوي على بكتريا حمض الخل) يساعد في زيادة تحويل الكحول إلى حمض خل. تفوقت عينتي $G_2$و$G_3$ بمحتوى الفينولات الكلية عن باقي العينات وكانت التغيرات معنوية (P<5%)، ويعود ذلك إلى تحرر المركبات الفينولية المرتبطة بالسكريات التي استخدمتها الخميرة أثناء عملية التخمر الكحولي (Budak,2021).

**الجدول (5): التغيرات الفيزيوكيميائية في مرحلة الأكسدة الخلّية للعنب**

| الاختبارات | $G_1$ | $G_2$ | $G_3$ | LSD |
|---|---|---|---|---|
| **نسبة المواد الجافة** | $10.47^{a}$±0.01 | $5.86^{c}$±0.001 | $8.22^{b}$±0.02 | 0.02 |
| **المواد الصلبة الذائبة** | 8.13 $^{a}$±0.058 | $7.68^{b}$±0.01 | $6.56^{c}$±0.01 | 0.09 |
| **الكثافة (غ/سم$^3$ في 25 ْم)** | 1.012 $^{a}$±0.001 | $1.010^{b}$±0.002 | $1.08^{c}$±0.002 | 0.09 |
| **نسبة الرماد (ملغ/100مل)** | 174 $^{a}$±0.02 | 171 $^{b}$±0.001 | 168 $^{c}$±0.02 | 0.02 |
| **درجة الحموضة(pH)** | $3.15^{a}$±0.001 | 3.08 $^{b}$±0.01 | $2.49^{c}$±0.01 | 0.01 |
| **نسبة السكريات المتبقية** | $8.91^{a}$ ±0.01 | 4.28 $^{b}$±0.01 | $1.85^{c}$±0.01 | 0.03 |
| **كمية الفينولات الكلية (ملغ/ل)** | $317.89^{c}$±0.01 | $324.53^{b}$±0.01 | $394.07^{a}$±0.02 | 0.02 |
| **نسبة حمض الخل %** | 4.00 $^{c}$±0.01 | 6.19 $^{b}$±0.001 | $10.98^{a}$ ±0.01 | 0.03 |

*المتوسطات المشتركة بحرف واحد على الأقل ضمن نفس السطر ليس بينها فروق معنوية حسب اختبار LSD ضمن مستوى ثقة 95%.

يظهر من نتائج الجدول (5) توافق قيم الكثافة والرماد لخل G1 مع النتائج التي توصل إليها Singh KA., (2020) والتي كانت 1.0126غ/سم3، 171 ملغ/100مل ولكنها لم توافق مع قيم الفينولات التي ذكرها الباحث والتي كانت 433.31 ملغ/ل. وبالنسبة لخل G2 فقد توافقت قيمة البريكس ونسبة الحموضة ضمن المجال الذي ذُكر في البحث Ozturk *et al.*, (2015) والتي تراوحت بين (1.22–20.80) للبريكس و(2.70–3.90) % بالنسبة للحموضة الكليّة، وكانت قيمة الكثافة مقاربة للنتيجة التي ذكرها الباحث Abdula, (2016) والتي كانت 31.025 غ/سم. أما النتائج المستحصَل عليها من خل G3 فقد كانت قيمة الكثافة مطابقة لما استنتجه الباحث Jamaludin$^{(b)}$ *et al* (2016) والتي بلغت 1.08 غ/سم3، وبالنسبة لرقم الحموضة مقاربة لما توصل إليه Qusaaid *et al.*, (2022) والتي كانت 2.53، ونسبة الفينولات الكلية موافقة للمجال الذي ذكره الباحثون Kelebek *et al.*, (2017) وهو (35.52–70.77) ملغ /ل.

من خلال التحليل الإحصائي للجدول (6) عند أقل فرق معنوي عند مستوى ثقة 95%، كانت نسبة السكريات المرجعة في $P_3$ أقل من باقي العينات، وتفوقت أيضاً بنسبة حمض الخل والفروقات معنوية (P<5%)، وكانت أعلى بقيمة الفينولات الكلية وكانت الفروقات معنوية. وبالنسبة للمواد الصلبة الذوابة فقد كانت قيم العينة $P_3$ أقل من $P_2$و$P_3$ حيث يعبّر انخفاضها عن معدل استهلاك السكريات من قبل الخميرة Jamaludin$^{(b)}$ *et al* 2016).

يظهر من نتائج الجدول (6) تقارب قيمة الـ pH لعينة $P_2$ مع النتيجة التي وصل إليها Hmid *et al.*, (2013) والتي كانت 2.8 ولم تتوافق بقيمة الفينولات وهي 414.1 ملغ/ل. كما كانت قيمة الـ pH لعينة $P_2$ و$P_3$ ضمن المجال الذي بينه Ozturk *et al.*, (2015) في بحثه وهو (2.8–3.6).

قُيست نسبة حمض الخل خلال شهر من فتح المرطبانات، ازدادت النسبة مع الوقت ولكن كان التغير طفيفاً حيث وصلت هذه النسبة في العينات $G_1$,$G_2$,$G_3$ (4.0±0.02، 6.19±0.01، 10.98±0.02) % على التتالي بقيمة (LSD=0.01). وكذلك الأمر بالنسبة لخل الرمان لم يحدث تغيرات في نسبة حمض الخل، حيث قُيست النسبة المئوية خلال شهر وكان التغير طفيفاً وبلغ لعينات $P_1$, $P_2$, $P_3$ (3.86±0.01، 4.94±0.02، 7.52 ±0.01) % على التتالي بقيمة (LSD=0.02).

**الجدول (6): التغيرات الفيزيوكيميائية في مرحلة الأكسدة الخلية للرمان**

| الاختبارات | $P_1$ | $P_2$ | $P_3$ | LSD |
|---|---|---|---|---|
| **نسبة المواد الجافة** | $7.31^{c}$±0.01 | $4.83^{b}$±0.01 | 2.92 $^{a}$±0.001 | 0.01 |
| **المواد الصلبة الذائبة** | $7.00^{a}$±0.01 | $4.62^{b}$±0.01 | 2.61 $^{c}$±0.001 | 0.01 |
| **الكثافة (غ/سم$^3$ في 25 ْم)** | $1.011^{a}$±0.001 | $1.013^{a}$±0.001 | 1.010 $^{a}$±0.01 | 0.01 |
| **نسبة الرماد (ملغ/100مل)** | $171.3^{a}$±0.58 | $170.3^{b}$±0.58 | 168.7 $^{c}$±0.58 | 0.21 |
| **درجة الحموضة(pH)** | 3.01 $^{a}$±0.01 | $2.80^{b}$±0.01 | $2.63^{c}$±0.01 | 0.01 |
| **نسبة السكريات المتبقية** | $5.68^{c}$±0.01 | $3.08^{b}$±0.01 | $1.18^{a}$±0.01 | 0.02 |
| **كمية الفينولات الكلية (ملغ/ل)** | $397.9^{c}$±0.01 | $448.7^{b}$±0.01 | $464.25^{a}$±0.01 | 0.02 |
| **نسبة حمض الخل %** | $3.8^{c}$±0.01 | $4.91^{b}$±0.01 | $7.51^{a}$±0.001 | 0.01 |

*المتوسطات المشتركة بحرف واحد على الأقل ضمن نفس السطر ليس بينها فروق معنوية حسب اختبار LSD ضمن مستوى ثقة 95%.

**الاستنتاجات:**

1.كان للخميرة الأثر الواضح في زيادة نسبة الكحول المنتج، مقارنة مع العينات التي لم يُضاف إليها خميرة حيث كانت نسبة الكحول فيها منخفضة.

2.. إن إضافة خل خام غير مبستر أدى إلى زيادة في نسبة حمض الخل مقارنة مع العينات التي لم يُضاف خل خام إليها.

3.استغرقت عملية التخمّر الكحولي فترة طويلة نسبياً كون التخمير بدرجة حرارة الغرفة والتي كانت تميل إلى البرودة مع مرور الزمن مما يؤدي إلى تباطؤ في نشاط الخمائر.

4.استغرقت عملية الأكسدة الخليّة أربعة أيام كون حجم السائل الكحولي المنتج مخبرياً ضئيلاً مقارنة مع الطريقة الصناعية لطريقة أورلينز في المعامل والتي تستغرق شهرين.

5.لم تتغير نسبة حمض الخل خلال شهر، يدل ذلك على أن كمية جراثيم حمض الخل كانت ضئيلة في العينات.

6.ارتفعت نسبة الفينولات الكلية أثناء عملية التخمر الكحولي ويعود ذلك إلى تحرر المركبات الفينولية المرتبطة بالسكريات التي استخدمتها الخميرة أثناء عملية التخمر الكحولي.

**التوصيات:**

1. دراسة تأثير أنواع مختلفة من الخمائر على أنواع مختلفة من السوائل السكرية وتأثيرها على كمية الكحول الإيثيلي الناتج.
2. إجراء دراسات عن تأثير إضافة بدائل السكر الطبيعية والمحلّيات الصناعية.
3. إجراء دراسات عن تأثير إضافة مواد محفّزة لنشاط الخمائر وجراثيم حمض الخل.

**المراجع:**

دهان، محمود ومحيو عادل (2016) أساسيات الصناعات الغذائية. كلية الزراعة مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية– جامعة حلب. 280 صفحة.

عبد الحميد، ريم وقطمة غادة والأيوبي مجد الدين وأنطون أنطون (2017). دراسة التنوع الحيوي لأصناف الرمان ( Punica granatum L.) في منطقة دركوش، شمال سورية. المجلة الأردنية في العلوم الزراعية. 13 (1).

فالح، أديب (2012) تقانات التخمير والتقطير. كلية الهندسة التقنية مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية – جامعة حلب. 644 صفحة.

Abdulla ASQ (2016). A study of some chemical and physical characteristics of vinegar produced by the malt of some varieties of maize, zehdi dates, and grapes. Journal of natural sciences research. 6 (6): 2224-3186.

Antoniewicz J.; Jakubczyk K; Kwiatkowski P; Markiewicz M D; Kochman J; Maron E R; and Milczarek J K (2021). Analysis of antioxidant capacity and antimicrobial properties of selected polish grape vinegars obtained by spontaneous fermentation. Molecules. (26): 4727.

Budak NH (2021). A hydration of antioxidant activity and total phenolic content during the eight-week fermentation of apple cider vinegar. Horticultural Studies. 38(1): 39-45.

Chiang TS (2003). Vinegar fermentation. Louisiana State University. Pp 14-18.

Ewaidah E (2019). Manufacture of vinegar from hallawi dates. University of Arizona. Pp 27-31.

Hailu S.; Admassu S; and Jhay K (2012). Vinegar production technology-an overview. Beverage &Food World. Pp29-32.

Hmid I.; Elothmani D; Hanine H; Oukabli A; and Mehinagic E (2013). Comparative study of phenolic compounds and their antioxidant attributes of eighteen pomegranates (punica granatum l.) cultivars grown in morocco. Arabian Journal Chemistry. Pp 2-5.

Jamaludin[(a)] MA., Amin A; and Rami A (2016). Study on physiochemical properties and halalness of commercially marketed vinegar in malaysia. International Food Research Journal. 24: 428-435.

Jamaludin[(b)] MA., Hashim DM; Rahman RA; Ramli MA; Majid M, Othman R; and Amin A (2016). Determination of permissible alcohol and vinegar in shariah and scientific perspectives. International Research Journal. 23(6): 2737-2743.

Kara M., Assouguem A; Fadili EM; Benmessaoud S; Ashawwa ZS; Kamaly AL; Saghrouchni H; and Zerhouni RA (2022). Contribution to the evaluation of physiochemical properties, total phenolic content, antioxidant potential, and antimicrobial activity of vinegar commercialized in morocco. Molecules. 27: 770.

Kelebek H.; Kadiroĝl P; Demircan BN; and Selli S (2017). Screening of bioactive components in grape and apple vinegars antioxidant and antimicrobial potential. The Institute of Brewing &Distilling.Pp1-4.

Kokkinomagoulos E., Nikolaou A., kourkoutas Y., and Kandylis P (2020). Evaluation of Yeast Strains for Pomegranate Alcoholic Beverage Production: Effect on Physicochemical Characteristics, Antioxidant Activity, and Aroma Compounds. Microorganisms, (8) 1583.

Kong CT.; Ho CW; Ling JWA; Lazim A; Fazry S; and LIM SJ (2018). chemical changes and optimisation of acetous fermentation time and mother of vinegar concentration in production of vinegar- like fermented papaya beverage. Sains Malaysiana. 47(9).

Kumar S.; Kocher GS; and Bakhsi DK (2017). Fermentative production of vinegar from grapes and guava using adsorbed cells of acetobacter aceti. International Journal of Current Microbiology and Applied Science. (6)5: 2005-2012

Nelsen S (2009). Food analysis. Spriger Science,4th ed, New York. Pp586

Ozturk I.; Caliskan O; Tornuk F; Ozcan N Yalcin H; Baslar M; and Sagdic D (2015). Antioxidant, antimicrobial, mineral, physicochemical and microbiological characteristics of traditional home-made Turkish vinegar. Food Science and Technology. 36: 144-151.

Querol A.; and Fleet G (2006). Yeasts in food and beverage. Springer, Handbook. (2): Pp 457.

Qusaaid D.; Mechchate H; Laaroussi H; Hano C; Bakour M; Ghouizi E A; Conte R; Lyoussi B; and Arabi EI (2022). Fruits vinegar: quality characteristics, phytochemistry, and functionality. Molecules. 27:222.

Singh K A (2020) Overview of vinegar production palarch's. Journal of archaeology of Egypt/ Egyptology, 17:6 4027-4037.

Singh S.; Kesherwani L; Mishra MK; Gupta AK; and Saran V (2017). Identification of adulteration

in vinegar for forensic consideration. International Journal of scientific Research and Management. Pp 6923

Steinkraus KH (2002). Fermentations in world food processing. comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. (1):23-32.

Tehranifar A.; Zarei M; Nemati Z; Esfandiyari B; and Vazifeshnas M (2010). Investigation of physico-chemical properties and antioxidant activity of twenty iranian pomegranate (punica granatum l.) cultivars. Scientia Horticulture. 162(2): Pp180-185.

Tupe M.; Pawar A; and Pawar N (2018). Estimation of alcohol by different evaluation methods and comparison in estimated results of various methods. International Research Journal of Engineering and Technology. Pp 2899.

Turhan ÜE.; and canbas A (2016). Chemical and sensory properties of vinegar from dimirt grape by submerged and surface method. University of Osmaniye Kokutata, 41(1):1-7.

Ullah A.; Badshah S; Rahman UA; and Din US (2019) Physical and chemical properties of grapes of Peshawa city. MOJ food processing & technology. (7): 2.

Zuritz C.A.; Puntes M E; Mathey H.H; Pérez E.H; Gascón A; Rubio L.A; Carullo C.A; Chernikoff R.E; and Cabeza M (2005). Density, viscosity and coefficient of thermal expansion of clear grape juice at different soluble solid concentrations and temperatures. Journal of Food Engineering, 71: 143-149.

# Study of Some Physiochemical Properties of Grape Vinegar and Pomegranate Vinegar Produced in Surface Method in Vitro

**Mariam. Banna [(1)] * and Mohammed. Al-Azem [(1)]**

(1). Dept. of Food Engineering Technologies, Faculty of Technical Engineering University of Aleppo, Aleppo, Syria.

(*Corresponding author: Eng. Mariam Banna, E-Mail mariambanna18@gmail.com)

Received: 14/11/2022 Accepted: 8/03/2023

**Abstract:**

This study includes the production of grape and pomegranate vinegar with and without adding yeast and ratio with raw vinegar in surface way method in vitro and studying some of physiochemical properties of the vinegar (the percentage of substances, brix, density, ash, pH, reducing sugar, total phenols, and acetic acid). The results showed the superiority of the samples that were inflamed with yeast and water grafting with raw vinegar in all the specialties physicochemical contours for samples to which yeast or raw vinegar has not been pumped at a significant level. The percentage of acetic acid in grape vinegar was higher in $G_2$ and $G_3$ (6.19،10.98)% respectively. and higher in the percentage of total phenolic compound in $G_2$ and $G_3$ (349.07 ،324.53) mg/l respectively. And about pomegranate vinegar, yeast had a clear effect on a decrease in reducing sugar in reached $P_2$ and $P_3$ (1.18،3.08) % respectively and thus a decrease in the value of pH reached $P_2$ and $P_3$ (2.8،2.63) respectively at a significant level and thus an increase of the percentage of acetic acid reached (7.51,4.91) % respectively.

**Key words**: grape vinegar, Pomegranate vinegar, surface method, Orleans, acetic acid.