الفصل الرابع عشر

صناعة الخل

من المعروف أن التغيرات التى تحدث فى عصائر الفاكهة على درجة حرارة الجو العادية تؤدى الى حدوث تخمرات كحولية بواسطة الخمائر وانتاج كحول ايثايل الذى يتأكسد بعد ذلك منتجا حامض الخليك بواسطة بكتريا حامض الخليك وعند وجود كميات كبيرة وكافية من حامض الخليك يطلق على الناتج اسم خل Vinegar ويعرف الخل على اساس انه المادة Condiment الناتجة من عملية التخمر الكحولى للمواد السكرية أو النشوية متبوعا بالحصول على الخل ويجب ان يحتوى على الاقل على ٤ جرام حامض خليك لكل ١٠٠ جرام محلول خلى وكلمة خل مشتقه من الكلمة الفرنسية Vinaigra النبيد الحمضى Soure wine .

تبعا للمواصفات القياسية المصرية يجب ان يكون الخل ناتجا من عملية التخمر الكحولى الخلى والا تقل نسبة حامض الخليك فيه عن ٦ جرام فى كل ١٠٠ سم٣ على درجة حرارة ٢٠مْ ولا تزيد نسبة الكحول على ٥ر٠٪ وان تتوافر فيه النكهة المميزة للخل ولا يضاف اليه مواد ملونه صناعية ويسمح باضافة السكر المحروق (الكرامل) ويجب ان يكون الخل رائقا خاليا من ديدان الخل والرواسب فيما عدا رواسب بكتريا الخل واغشيتها ويكون الخل مبسترا على درجة حرارة ٦٠مْ لمدة ٥ دقائق ومعبأ فى زجاجات محكمة القفل من عبوات خشبية نظيفة .

ويستخدم الخل فى مجال الصناعات الغذائية لاكساب مذاق خاص مرغوب لجميع المستهلكين أو قد يستخدم فى بعض عمليات التصنيع الغذائى كعامل مساعد فى عملية الحفظ مثل عمليات التخليل أو فى مكونات صناعة كاتشب الطماطم او كوسط لتعبئة الاسماك كما يستخدم فى صناعة حامض الخليك ويستخدم فى كثير من الاغراض الطبية .

انواع الخل :

يتم تقسيم الخل الناتج على اساس المواد الخام التى تستخدم فى انتاجه الى الاتى :

١ - الناتج من استخدام عصائر الفاكهة مثل التفاح - العنب - البرتقال - الكمثرى - الفراوله .

٢ - الناتج من استخدام مواد نشوية مثل البطاطس - البطاطا بعد تحويل النشا الى سكريات قابلة للتخمر .

٣ - الناتج من الحبوب المنبته مثل الشعير - القمح - الذره .

٤ - الناتج من محلول السكريات مثل المولاس - عسل النحل .

٥ - الناتج من الكحول المتحصل عليه من المخلفات الكحولية (صناعة البيرة) أو من صناعة الخميرة .

وعموما يمكن استخدام اى مادة تحتوى على سكريات قابلة للتخمر او كحول لانتاج الخل بشرط عدم وجود ما يمنع استخدامها فى الغذاء ويشتق اسم الخل من اسم المادة التى تستخدم فى تصنيعة فمثلا خل التفاح يصنع من عصير التفاح وخل العنب أو خل النبيذ يستخدم فى تصنيعه عصير العنب او النبيذ وخل السكر يصنع من محاليل سكرية او المولاس أو العسل الاسود اما الخل المقطر فهو الذى استخدم فى صناعته كحول مقطر .

وجدير بالذكر ان هذا الخل يختلف عن الخل المحضر من تقطير الخشب حيث يحرم استخدام النوع الاخير فى اغراض غذائية لاحتوائه على مواد سامة كحامض الفورميك والفورمالدهيد وكحول الميثايل .

طبيعة التخمر :

يعتمد انتاج الخل على حدوث خليط من تفاعلات التخمر والاكسدة ويستخدم فيها الخمائر والبكتريا وتتواجد الخمائر والبكتريا فى صورة معروفة باسم Commensalism ويتم انتاج الخل على مرحلتين كما يلى :

١ - المرحلة الاولى وهى مرحلة تحويل السكر القابل للتخمر الى كحول وهى مرحلة لاهوائية وتتم باستخدام الخميرة من جنس Saccharomyces وتوجد انواع مختلفة منها يمكن استخدامها تبعا لنوع المادة الخام المستخدمة فمثلا فى حالة عصير العنب تستخدم S.ellipsoideus وبالنسبة لعصير التفاح تستخدم S.molei وعند استخدام الحبوب يمكن استعمال S.cerevisiae وتمتاز هذه الخمائر بكفائتها فى تحويل السكر الى كحول وسهولة الترسيب بعد عملية التخمر وانتاج سائل متخمر نو طعم ومظهر طبيعى ، ويمكن تمثيل التفاعل فى هذه المرحلة تبعا للمعادلات الاتيه :

$$2\ CH_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Yeast}} 2\ C_{O_2}$$

Sugar → carbon diaxide + Ethyl alcohal

وتتم هذه المرحلة على خطوتين تسمى الخطوة الاولى Preliminary or Violent ويحدث خلالها تحويل معظم السكر الى كحول وثانى اكسيد الكربون وتكون سريعة جدا وتستغرق حوالى ٣ - ٦ ايام والظروف السائدة خلال هذه الخطوة لا تساعد على وجود ميكروبات غريبة أو غير مرغوبة اما الخطوة الثانية فهى بطيئة مقارنا بالاولى وتستغرق من ٢ - ٣ أسابيع وتصبح هناك خطورة من التلوث ببكتريا الخل Wine flowers وبكتريا حامض اللاكتيك الامر الذى يؤدى الى ابطاء عملية التخمر لذلك لا بد من التهوية للمحلول وتقوية الخميرة وزيادة درجة الحرارة وخاصة فى الاشهر الباردة .

٢ - المرحلة الثانية وفيها يتم اكسدة الكحول الى حامض خليك بواسطة انواع من بكتريا حامض الخليك تابعة لجنس Acetobacter وهى بكتريا هوائية حتما اى انها لا تنمو الا فى وجود الاكسجين وتتميز بمقدرتها على اكسدة كحول الايثايل الى حامض خليك فقط اى لا تؤكسدة اكسدة كاملة الى ثانى اكسيد الكربون وماء ولذلك فان نشاطها يعرف بالتاكسد غير الكامل وهى بكتريا معوية لا تكون جراثيم اى انها تقتل بالبسترة وهى سالبه لصبغة جرام وتتحمل الحموضة العالية ولكن بنسبة اقل من بكتريا حامض اللاكتيك ويتبع هذا الجنس انواع كثيرة منها

A. aceti A. xylinum A. tancens

A. melanogenum A. roseum A. oxydans A. suboxydans

والثلاث أنواع الاولى لها المقدرة على اكسدة حامض الخليك الناتج من اكسدة الكحول الى ثانى اكسيد الكربون وماء وعلى ذلك فتعتبر انواع غير مرغوبة فى صناعة الخل حيث ان زيادة عددها فى الخل بالنسبة للانواع الاخرى يؤدى الى هدم الخل المتكون وتكون اغشية من السليلوز النقى وتظهر هذه الاغشية كرواسب او اغشية لحمية . ويمكن تمثيل التفاعل فى هذه

$$2C_2H_5OH + O_2 \rightarrow 2CH_3 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - H + 2H_2O$$

Ethyl alcohol + oxygen → Acetaldehyde

$$2\,CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + 2H_2O \rightarrow 2CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}-OH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H$$

Acetaldehyde + → Hydrated acetaldehyde

$$2\,CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-OH + O_2 \rightarrow 2CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}} + 2H_2O$$
$$\qquad\qquad\quad H$$

Hydrates acetaldehyde + → Acetic acid

المرحلة فى المعادلات الاتية :

من المعادلات السابقة يلاحظ تكوين مركبات وسيطه فى عملية تحويل السكريات المختزلة فى عصير الفاكهة الى حامض الخليك ومنها مركب الاسيتالدهيد ويعمل الاكسجين كحامل للايدروجين فى تحويل الكحول إلي الاسيتالدهيد وبالتالى تحويل الاسيتالدهيد الي حامض خليك وقد وجد ان كل ١٠٠ جزء من السكر الاحادى ينتج ٥٠ – ٥٥ جزء كحول وهذه تنتج ٦٦ جزء حامض خليك هذا من الناحية النظرية اما من الناحية العملية نجد ان كل ١٠٠ جزء من السكر الاحادى ينتج ٤٥ – ٤٧ جزء كحول وهذه تنتج ٥٠ – ٥٥ جزء من حامض خليك اى ان كمية الخل الناتجة تتكون فى حدود ٥٠ – ٥٥٪ من تركيز السكر الذى بدأ به . ويرجع هذا الفقد الى تبخر جزء من الكحول او اكسدته الى ثانى اكسيد الكربون وماء او استخدامه بواسطة الخميرة او بكتريا الخل كمصدر للطاقة وقد يتبقى جزء من السكر لا يتم تحويلة الى كحول او كل هذه الامور أو بعضها تؤدى فى النهاية الى نقص الكمية المفروض الحصول عليها من الناحية النظرية .

خطوات الصناعة :

تتمثل خطوات صناعة الخل فيما يلى :

المواد الخام المستخدمة

يمكن تحضير الخل من أى نوع من الخامات الزراعية المستخدمة فى التخمر الكحولى حيث يعتبر التخمر الكحولى الخطوة الاولى فى انتاج الخل مثل عصائر (التفاح والعنب والكمثرى والخوخ والبرقوق) النبيذ والعسل والمواد النشوية وايضا الخمور ويعتبر كل من النبيذ

وعصير التفاح افضل الانواع من المواد الخام المستخدمة لهذا الغرض ويستخدم المولت لانتاج الخل فى بريطانيا والنبيذ فى فرنسا وايطاليا واسبانيا والتفاح فى امريكا اما فى جمهورية مصر العربية فيستخدم المولاس وهو احد النواتج الثانوية المتخلفة من صناعة السكر من قصب السكر والحصول على اعلى جودة من الخل الناتج لابد من استخدام مواد نظيفة وسليمة وناضجة وبالنسبة للنبيذ لا بد ان يكون نظيف وخالى من المواد الحافظة وعموما الذى يحدد أى نوع الخامات المستخدمة هو مدى توفرها بصورة اقتصادية .

تجهيز المواد الخام :

عند الرغبة فى انتاج الخل من الخامات الزراعية لا بد ان تحتوى على سكريات مختزلة قابلة للتخمر بواسطة الخميرة وبالتالى لا بد من اجراء عمليات تجهيز للمواد المستخدمه وتختلف هذه العمليات من مادة الى اخرى وفيما يلى موجز عن تلك العمليات التى تجرى على المواد الخام بهدف انتاج الخل .

١ - الفواكة العصيرية : مثل التفاح والعنب والبرتقال يتم هرسها والضغط عليها للحصول على العصير ثم يجرى تصفية العصير للتخلص من الشوائب العالقة به وفى حالة البرتقال قد يحتوى على كمية من الزيت عند استخدام الضغط للحصول عليه لذلك لا بد من التخلص منه عن طريق اجراء عملية طرد مركزى لفصل الزيت ويؤخذ بعد ذلك العصير لانتاج الخل.

٢ - الفواكه اللحمية : مثل الكمثرى والمشمش والخوخ والموز الناضج يتم هرسها وتضاف كمية من الانزيمات المحلله للبكتين خلال عملية الهرس ويترك المخلوط لبضعة ايام لحدوث تخمر كحولى ذاتى حيث ان هذه المرحلة تساعد على اتمام عملية الاكسدة الخليكية وزيادة الناتج من الخل .

٣ - الفواكه الجافة : تحتوى على حوالى ٥٠ - ٧٠٪ سكر لذلك يضاف لها كمية كافية من الماء لخفض تركيز السكر الى حوالى ١٥٪ وتضاف كمية من الخميرة كبادئ ويترك المخلوط للتخمر قبل التصنيع وانتاج الخل .

٤ - المواد النشوية : مثل البطاطس يجرى لها عملية تحليل مائى قبل التخمر باستخدام انزيمات دياستيز diastase أو الاحماض المعدنية ويتم ذلك بإجراء عملية هرس للبطاطس ثم التسخين تحت ضغط فى جهاز مغلق لاتمام عملية الجلتنه لاذابة النشا ثم تبريد

المخلوط الى درجة حرارة ٦٠م فى حالة استخدام المولت لاتمام عملية التحليل المائى حيث يتحول النشا ال مالتوز تبعا للمعادلة التالية .

$$Starch + Warer \rightarrow Maltose$$

$$(C_6H_{10}O_5)_x + 2H_2O \rightarrow (C_{12}H_{22}O_{11})_x$$

٥ - عسل النحل يمكن استخدام عسل النحل المنخفض فى درجة جودته بعد اجراء عملية تخفيف بالماء لخفض تركيز السكر الى ١٥٪ ثم تضاف اليه الخميرة لاتمام عملية التخمر .

٦ - المولاس : يستخدم المولاس بعد اجراء عملية تخفيف له بالماء للوصول الى تركيز المواد الصلبة به الى ١٥٪ .

تحضير البادىء :

يجب ان تكون المزرعة المستخدمة قادرة على انتاج وتحمل تركيزات مرتفعة من الكحول فى بيئة التخمر وذات صفات ثابتة والنوع الشائع استخدامه هو Saccharomyces cerveisiae ولتحضير البادئ تلقح انبوبة اختبار تحتوى على ١٠ سم من المولت المعقم من المزرعه النقية للخميرة والمحفوظة على أجار المولت المائل وبعد التحضين لفترة مناسبة على درجة حرارة ٢٥ - ٣٠م تستخدم الانبوبة لتلقيح ٢٠٠سم٢ ومنها الى ٤ لتر من الماش المعقم وذلك داخل المعمل ثم يلى اكثار البادئ المصنع (١٠ - ٤٠ جالون الى عديد من المئات من الجالونات) وبعد التحضين لكل مرحلة تنقل للمرحلة التالية حتى تصل الى صهريج التخمر الاساسى ويطلق على البادئ فى المرحلة الاخيرة Dona هذا مع مراعاة ظروف التهوية عند اعداد البادئ .

عملية التخمر الكحولى :

تبدأ صناعة الخل باتمام عملية التخمر الكحولى بهدف تحويل السكريات فى السائل الى كحول ايثايل وعادة يستخدم المحلول السكرى بتركيز ١٠ - ١٨٪ ويفضل ان يكون ١٢٪ حيث ان زيادة التركيز عن ذلك يؤدى الى تثبيط نمو الخميرة وتبقى جزء من السكر دون تخمر اما انخفاض التركيز تصبح العملية غير اقتصادية وقد يلجأ بعض منتجى الخل الى الاعتماد على ما تحمله ثمار الفاكهة من خلايا الخميرة لتحويل السكر الى كحول دون اضافة بادئ نقى لهذا الغرض الا ان هذه الطريقة مع ما قد يصاحبها نجاح لا يمكن الاعتماد عليها بل يجب اضافة بادئ نقى من الخميرة لاتمام عملية التخمر الكحولى ويضاف الى بيئة التخمر المغذيات اللازمة

لنشاط الخميرة المستخدمة مثل النيتروجين او الفوسفور مع ضبط درجة حموضة المحلول الى ٤-٨ر٤ حيث عند هذه الدرجة يحدث تثبيط لنشاط انواع كثيرة من البكتريا غير المرغوبه ، ويلاحظ توافر كميات كبيرة من الاكسجين فى المراحل الاولى من التخمر لتشجيع اكثار الخلايا ثم تمنع التهوية بعد ذلك بالاضافة الى ما سبق لا بد من ضبط درجة حرارة التخمر فى حدود ٢٢ - ٢٧مْ ويحدث اثناء التخمر زيادة فى درجة الحرارة لذلك تستخدم ملفات للتبريد او يرش الماء على السطح الخارجى لصهريج التخمر حتى يحافظ على درجة الحرارة عند الحد المرغوب بحيث لا ترتفع الى ٣٠مْ لمنع تبخر الكحول ولمنع التاثير المثبط لنشاط الخميرة كما ان الحرارة المرتفعة تساعد على نشاط بكتريا حامض اللاكتيك وبكتريا الخل وقد وجد ان تخمير ١ جرام من السكر يؤدى الى انطلاق حرارة حوالى ١٢٠ كالورى وكذلك تخمير ١ جرام من السكر لكل ١٠٠ سم عصير يزيد من درجة الحرارة نظريا بمقدار ٢ر١ درجة مئوى هذا وتستمر عملية التخمر حتى يتم تخمير كل السكر فى المحلول وتحويلة الى كحول .

اضافة ثانى اكسيد الكبريت .

دلت التجارب التى اجريت فى هذا المجال على ان عملية التخمر الكحولى لانتاج الخل غير كافية ويرجع ذلك لانخفاض كمية الكحول الناتجة ويكون التخمر غير كامل وقد امكن التغلب على ذلك عن طريق اضافة كمية من ثانى اكسيد الكبريت او احد املاحة قبل عملية التخمر حيث يساعد على اتمام عملية التخمر بصورة جيدة مع زيادة كمية الكحول وقد ادى هذا الى حدوث زيادة مقدارها ١٪ من الكحول ويضاف ثانى اكسيد الكبريت او احد املاحه فى حدود ١٢٥ جزء/ مليون وتساعد هذه المعاملة على ايقاف نمو الفطريات والخمائر المتوحشة وبكتريا الخل وبكتريا حامض اللاكتيك ويسرع من نمو ونشاط الخمائر المرغوبة ، وبعد اضافة ثانى اكسيد الكبريت او احد املاحة يترك العصير او الفاكهة المهشمه لمدة ساعتين قبل اضافة بادئ الخميرة حيث ان هذه الفترة تسمح بقتل Paralze molds والخمائر المتوحشة والبكتريا الضاره .

الشروط الصحية :

لا بد ان يكون صهريج التخمر نظيفا قبل تبعئته بالعصير او اى سائل للتخمر لتصنيع الخل بالاضافة الى غسيلة بأى محلول من املاح الصوديوم أو الكبريت للقضاء على جراثيم الفطر وبكتريا الخل والميكروبات الاخرى غير المرغوبة مع مراعاة تنظيف جميع الاجهزة قبل الاستخدام وفى نهاية الاستخدام .

فصل السائل المتخمر :

بعد اتمام عملية التخمر وتحويل السكر الى كحول بواسطة الخميرة فى ظروف لا هوائية يحدث ترسيب للخميرة فى قاع الصهريج بالجاذبية الارضية ولا بد من فصلها بقدر الامكان لان هذا الراسب يتعرض للتحلل مؤديا الى انتاج رائحة غير مرغوبة وظهور بكتريا اللاكتيك التى تتداخل مع تكوين حامض الخليك او الاكسدة الخليكية . وعملية فصل السائل المتخمر من الراسب تعرف باسم Racking وتتم عن طريق سحب المحلول بواسطة السيفون او باستخدام الطلمبات ، والراسب المتبقى يكون غنى فى الخميرة ويحتوى على كمية عن المحلول الكحولى مناسبة لصناعة الخل ويمكن الحصول عليها عن طريق الترشيح خلال مرشحات القماش باستخدام الضغط ولكن معظم المصانع تتخلص من هذا الراسب بما يحتويه من كحول .

تخزين المحلول المتخمر :

تلجأ كثير من مصانع الخل الى تخزين العصير المتخمر فى الصهاريج مما يؤدى إلى تعرضة للهواء وهذا يساعد على نمو الميكودرما Wine flowers ويؤدى الى انخفاض فى الكحول الناتج ويسبب فساد فى الجودة لذلك لا بد من اجراء عملية الاكسدة الخليكية مباشرة وفى حالة ضرورة بقاء العصير المتخمر مدة من الزمن لا بد ان يتم التخزين عن طريق ملاء الصهريج واغلاقة جيدا لمنع وصول الهواء وبالتالى منع نمو الميكودرما او تحميض المحلول عن طريق اضافة خل للوصول الى تركيز ١٪ حامض خليك على الاقل بالمحلول .

عملية الاكسدة الخليكية :

تبدء عملية الاكسدة الخليكية بعد الانتهاء من مرحلة التخمر الكحولى حيث يضاف بادئ معقم من البكتريا التابعة لجنس Acetobacter مع مراعاة ان يكون تركيز الكحول من ١٠ – ١٢٪ حيث ان الزيادة عن ذلك لا تساعد على اكسدة الكحول تماما الى حامض خليك بل يتبقى نسبة من الكحول دون تأكسد وفى حالة انخفاض نسبة الكحول الى ١ – ٢٪ فان الخل الناتج يؤكسد اول بأول بواسطة بكتريا حامض الخليك الى ثانى اكسيد الكربون وماء ويقل لذلك تركيز الخل الناتج تبعا للمعادلة التالية :

$$CH_3COOH + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2$$

$$\text{Acetic acid} + \text{Oxygen} \longrightarrow \text{Carbon dioxide} + \text{Water}$$

ويجب ان يتم تحميض المحلول الكحولى لجعل البيئة غير ملائمة للانواع غير المرغوبة من البكتريا وملائمة فى نفس الوقت لنشاط بكتريا حامض الخليك وتتم هذه العملية باضافة ١٠ – ٢٥٪ من الخل غير المبستر عادة ، بالاضافة الى ما سبق لا بد من توافر الاكسجين للحد

المطلوب ولكن يلاحظ ان الزيادة من تركيز الاكسجين تشجع على استمرار عملية الاكسدة بحيث لا تقف عند انتاج حامض الخليك ولكن تستمر حتى انتاج غاز ثانى اكسيد الكربون وماء وبالتالى يفقد الحامض الناتج .

طرق الصناعة :

يتم تقسيم طرق صناعة الخل الى طرق بطيئة واخرى سريعة وفيما يلى مقارنة بين الطريقتين:

١ - فى حالة الطرق البطيئة نجد ان السائل الكحولى لا يتحرك اثناء التحول الى خل فى حين فى الطريقة السريعة يلاحظ ان السائل الكحولى دائم الحركة .

٢ - فى حالة الطرق البطيئة يتم الاستفادة من عصائر الفواكه المتخمرة او محاليل المولت بهدف انتاج الخل بعكس الحال فى الطرق السريعة يتم استخدام المحاليل الكحولية لانتاج الخل .

٣ - فى حالة عصير الفواكه او مستخلصات المولت المستخدمة نجدها تمد بكتريا حامض الخليك بما تحتاجه من مواد غذائية ولكن فى الطرق السريعة فلا بد من اضافة غذاء للبكتريا وهو مركبات عضوية وغير عضوية مثل اليوريا والاسبارجين والجلوكوز والنشا وغيرها .

اولا : الطرق البطيئة : Slow methods

وهذه تشمل على الاتى :

١ - الطريقة المنزلية ويطلق عليها اسم Let-alone وفيها يترك عصير الفواكه (التفاح) ليتم فيه التخمر الكحولى والخليكى ذاتيا اعتمادا على الخميرة وبكتريا حامض الخليك الموجودة طبيعيا فى العصير حيث تترك البراميل مملوءه جزئيا بالعصير مع ترك السداده مفتوحة حتى يتحول العصير الى خل ويتكون على السطح غشاء من بكتريا الخل ويطلق عليه ام الخل mother of vinegar التى تنمو على سطح السائل وللأسف نجد ان الـ" الناتج يكون قليلا بالنسبة لكمية الكحول المتكونة بواسطة الخميرة وذلك لغياب الاصناف او الانواع النشطة والتى لها المقدرة على الانتاج من بكتريا الخل وكذلك لاكسدة حامض الخليك بواسطة الخل او بسبب نمو انواع من الخمائر والفطريات على السطح التى تعمل على هلاك الكحول والحامض او وجود بعض البكتريا غير المناسبة فى السائل التى تعطى طعم غير مرغوب وعموما نجد ان الناتج قليل وليس على درجة عالية من الجودة .

٢ - الطريقة الفرنسية ويطلق عليها اسم Orleans وتستخدم فى البلاد الاوربية وهى عبارة عن طريقة مستمرة على الرغم من اجرائها فى براميل ، وفيها تستخدم براميل سعة ٢٠٠ لتر

توضع على جانبها كما يركب صنبور لسحب الخل الناتج ، هذا توجد فتحة فى الجانب العلوى مغطاه بشبكة سلك للتهوية ، وفى هذه الطريقة يملأ حوالى $\frac{1}{3}$ الى $\frac{1}{4}$ البراميل بخل جيد غير مبستر حيث يعتبر كبادئ ويساعد فى نفس الوقت على تواجد الحموضة المطلوبة لمنع نمو الاحياء الدقيقة الاخرى غير المرغوبة ويضاف السائل الكحولى الناتج من عملية التخمر الكحولى ويكمل به البرميل حتى المنتصف ومن خلال الفتحة العلوية المغطاه بالسلك يدخل الهواء واللازم للاكسدة الخليكية ويترك البرميل مدة ٣ أشهر يبدأ بعدها الانتاج المستمر فيسحب حوالى ربع الخل ويضاف مثل حجمه من السائل المتخمر ومن هنا يمكن سحب كمية معائلة كل شهر فتصبح العملية مستمرة ، ويمكن الحصول على خل مائدة جيد بهذه الطريقة ولكنها مكلفة وتحتاج الى مدة طويلة .

٣ - الطريقة الفرنسية المعدله Pasteur or modified Franch process من أهم مشاكل انتاج الخل بالطريقة السابقة حدوث انخفاض فى نشاط بكتريا ام الخل عند اضافة المحلول الكحولى الجديد فى كل مره من فتحة البرميل وامكن التغلب على ذلك عن طريق عمل اطار داخلى من سدابات خشبية (قاع كاذب) معلق يعمل كحامل لغشاء ام الخل كما تم تركيب قمع يصل للقاع لاضافة المحلول الكحولى الجديد وتتم عملية انتاج الخل كما فى الطريقة السابقة .

ثانيا : الطرق السريعة Quick methods

وجد ان معدل انتاج الخل مرتبط اساسا بنسبة الاكسجين المتواجدة بالنسبة لبقية المكونات المستخدمة فى عملية الانتاج وبطريقة اخرى السطح المعرض للهواء وبالتالى عند زيادة السطح المعرض للهواء تزداد معه كمية الخل الناتجة ، ويعتبر هذا هو الاساس فى صناعة الخل باستخدام الطرق السريعة ومن الطرق المستخدمة ما يلى :

١ - طريقة المولد : Generator method وهى احد الطرق السريعة الاكثر شيوعا ويتكون للجهاز من صهريج اسطوانى بأحجام مختلفة وغالبا يصنع من الخشب ويقسم من الداخل الى ثلاثة اجزاء الجزء العلوى لدخول المحلول الكحولى والجزء الاوسط وهو اكبر الاجزاء يكون مملوءاً برقائق خشبية (نشارة) او قوالح ذرة أو فحم او اى مواد مشابهة تعطى مساحه مسطح كبير لحمل بكتريا حامض الخليك على اسطحها وفى نفس الوقت لا تنقل مواد غير مرغوبه للخل الناتج ، وتساعد هذه الرقائق على زيادة السطح المعرض والذى يغطى بأم الخل حيث عند مرور رذاذ السائل الكحولى من الجزء العلوى

فوق طبقات الرقائق الخشبية المتراصة فى الجزء الثانى فى وجود الهواء وتتم عملية الاكسدة الخليكية الى حامض الخليك ويوجد فى نهاية هذا الجزء قاع كاذب يسمح بمرور الخل الى الجزء الثالث الذى يعتبر اصغر الاجزاء ويتجمع فيه الخل ثم يعاد دورانه الى اعلى بواسطة طلمبات وبذلك يزداد تركيز حامض الخليك بعد عدة دورات فى الصهريج ، ويدخل الهواء عادة من خلال القاع الكاذب وبسبب الدفء الناتج من الاكسدة يتصاعد الهواء ومن ثم يستمر فى الحركة ، وعموما يجب مراعاة درجة الحرارة حتى لا تزيد عن ٨٥ م وفى البداية لا بد من بناء ام الخل على الرقائق الخشبية ويكون ذلك باضافة خل جيد غير مبستر يضاف اليه قدر من السائل الكحولى المغذى عليها ويمكن ضبط سرعة دوران المحلول المتخمر للتمكن من سحب الخل باستمرار ويوضح الشكل رقم (٤٢) طريقة انتاج الخل باستخدام المولدات (Frings) .

٢ – طريقة ماكين : Mackin method وفى هذه الطريقة يتم تجهيز محلول كحولى مخفف يحتوى على المواد الغذائية اللازمة لنمو بكتريا حامض الخليك ثم يدفع رذاذ من هذا الخليط خلال ثقوب عمود رشاش قرب قمة حيز يسمح بسقوط الرذاذ على هيئة ضباب حيث يقابلة الهواء ثم يمر الى الجزء الثانى من الصهريج ثم الى الجزء الثالث حيث يبرد ويعاد دفعة تحت ضغط مرة اخرى حتى يتم تحويلة الى خل .

٣ – طريقة المولدات المغمورة : Dipping generators ويتركب الجهاز من صهريج بداخله قفص معبأ برقائق الخشب التى تعمل كحامل لام الخل وهذا القفص قابل للحركة لاعلى ولاسفل فعند غمره فى الصهريج الممتلئ بالكحول ثم عند رفعة عن سطح السائل الى الجو يتخلله الهواء فتتم عملية الاكسدة وهكذا حتى يتحول الكحول الى خل .

٤ – الطريقة المغمورة : Submerged method ويتم فى هذه الطريقة عمل تهوية شديده للسائل الكحولى اثناء عملية الاكسدة الخليكية باستخدام بكتريا حامض الخليك A. acetigenum والجهاز المستخدم يسمى Frings Acetator شكل (٤٣) وفيما يلى شرح لعملية الاكسده الخليكية باستخدام الطريقة المغمورة حيث تنمو البكتريا فى معلق السائل المتخمر نفسه المحتوى على فقاعات هوائية نتيجة دفع الهواء داخلة بواسطة جهاز تهوية الذى يتكون من مقلب (١) مزود بموتور كهربائى (٢) مركب اسفل الخزان (٣) حيث يقوم المقلب بسحب الهواء ودفعة فى الماء وتوزيع الهواء بصورة متجانسة داخل الخزان ، وللتأكد من تجانس الفقاعات الهوائية يستخدم مقلب ذاتى التحضير يحاط بجزء

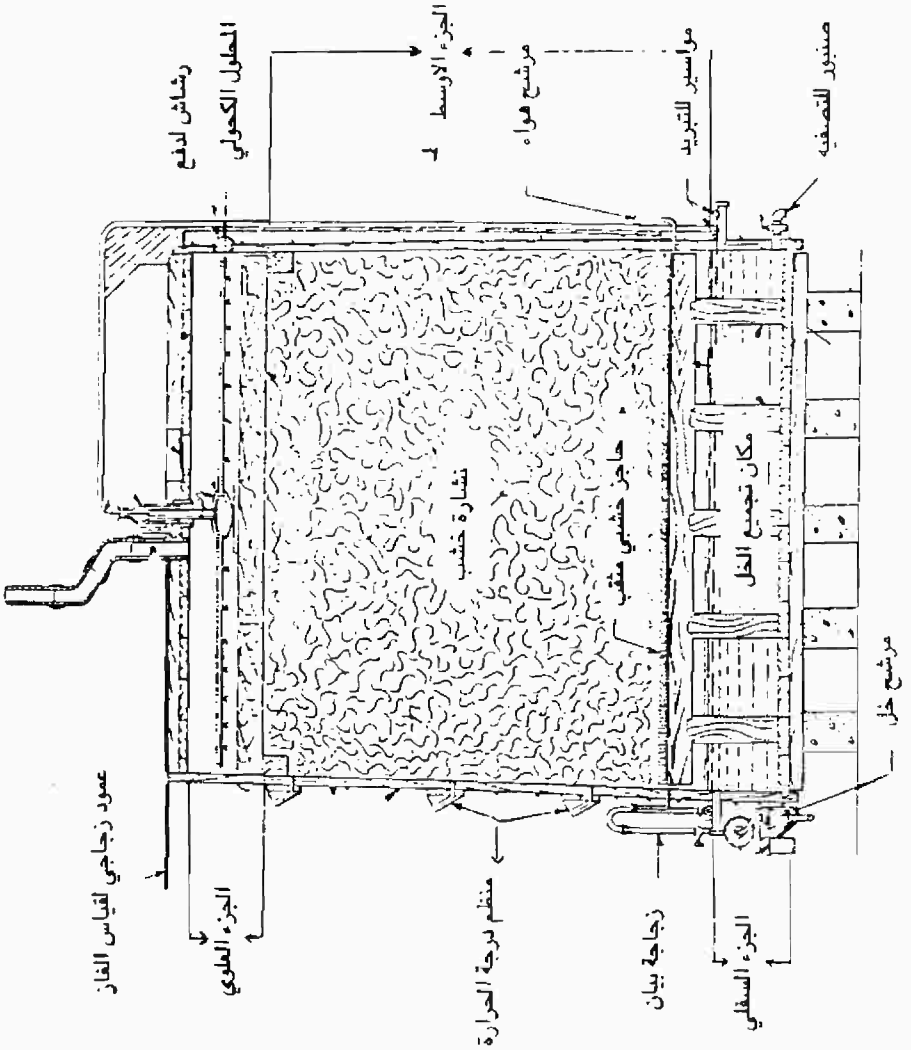
ثابت غير متحرك (٤) وتتصل انبوبة الهواء (٥) بالمقلب داخل الخزان بالقرب من قمته وتتفرع الانبوبة الى فرعين خارج الخزان ويتصل احد الفرعين بجهاز قياس سرعة الدوران (٦) والذى يقيس كمية الهواء الداخلة فى اى وقت اما الفرع الاخر للانبوبة فانه يتصل باسطوانه المتكثف (٧) المتصل بانبوبة هواء العادم (٨) وتركب لوحة التثبيت (٩) على المحيط الداخلى للخزان والتى تثبت ملفات التبريد المصنوعة من الصلب غير القابل للصدأ (١٠) ويدخل ماء التبريد الى ملفات التبريد خلال الماسوره (١١) عن طريق الطلمبة (١٢) ومن خلال جهاز التحكم فى معدل الانسياب (١٣) كما تتصل الطلمبه بمنظم (١٤) للتحكم فى درجة التخمر وتعمل طلمبة التغذية(١٥) على دفع مخلوط التخمر خلال ماسورة التغذية ويعمل صمام التغذية على دفع السائل المتخمر وانسيابة مباشرة خلال المقلب ، وتعمل طلمبة الطرد (١٦) على تفريغ نصف محتويات الخزان بعد اكتمال دورة التخمر ، ويوجد بمركز قمة الخزان وحده لمنع تكوين الرغاوى (١٧) تعمل على التخلص من ومنع تكوين الرغاوى وتكسيرها اول بأول ميكانيكيا ويعاد دفع الجزء السائل من تلك الرغاوى مره اخرى الى الخزان بواسطة نفس الوحدة (١٨) ويتخلص من الهواء خلال ماسورة عادم الهواء ، وتعمل وحدة التحكم (١٩) على تغذية وتفريغ المولد .

ويوضح الشكل رقم (٤٤) مراحل انتاج الخل باستخدام مولت الشعير كماده خام .

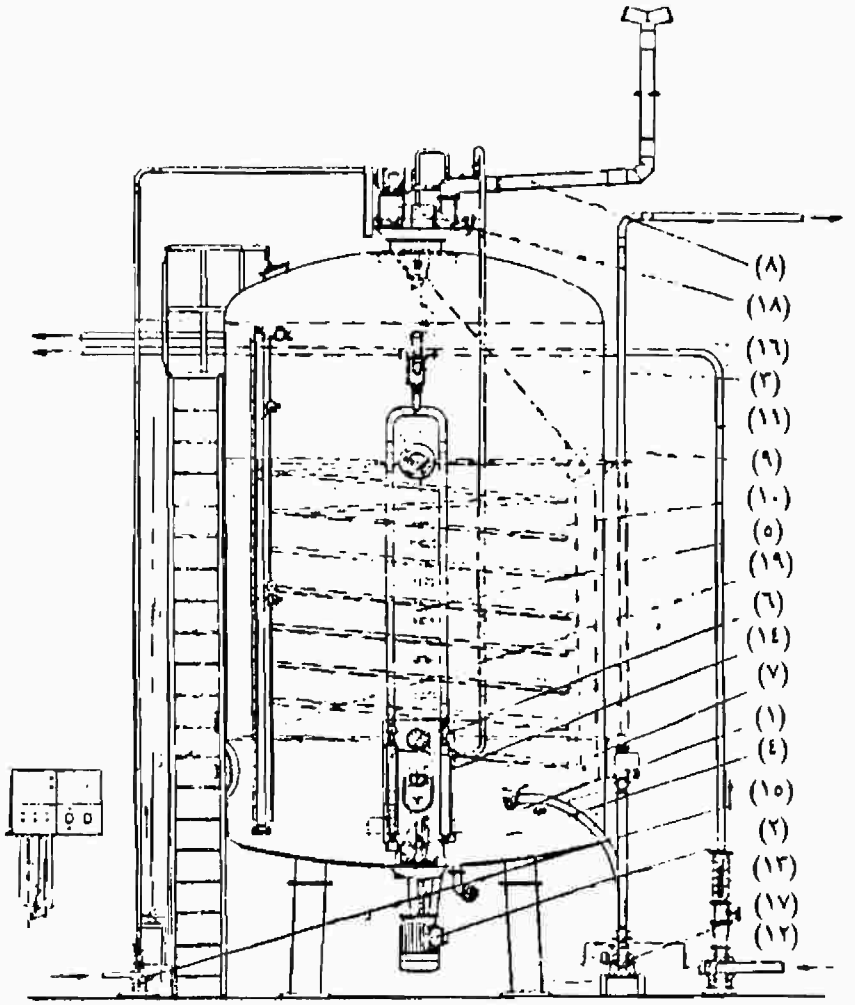
ترويق وترشيح الخل :

من صفات الخل الجيد ان يكون رائقا وشفافا حتى يجذب المستهلك ويمكن الحصول على ذلك عن طريق عمليتى الترشيح او Fining وتتم عملية Fining باستخدام احدى المواد الاتية :-

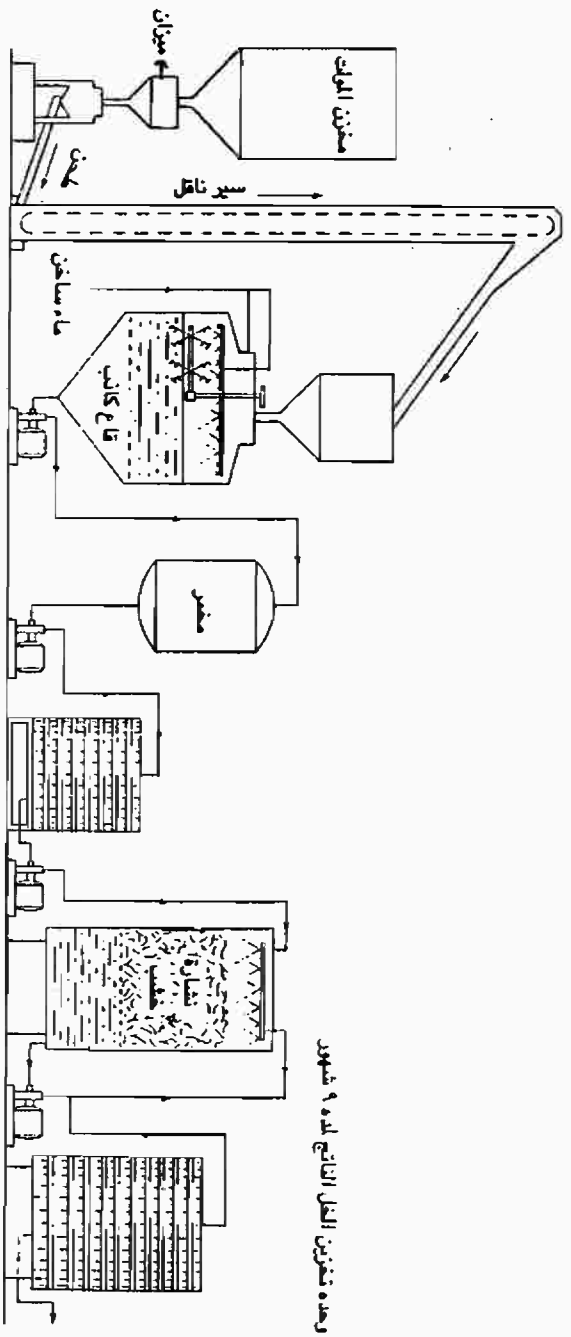
غراء السمك	Isinglas fish glue
الكازين	Casein
جيلاتين والتانين	Gelatin and Tannin
تراب البنتونيت	High grade bentonite clay



شكل (٤٢) جهاز انتاج الخل باستخدام طريقة المولد



شكل (٤٣) جهاز انتاج الخل باستخدام بالطريقة المغمورة



شكل (٤٤) مراحل إنتاج الخل باستخدام مولت الشعير كماده خام

ويستخدم تراب البنتونيت عن طريق نقعه لمدة أيام فى الماء او خل ثم يرج هذا المحلول للحصول على محلول يحتوى على ٥٪ من الطين ولاجراء عملية الترويق للخل يضاف حوالى ٥ر١ جالون من المحلول السابق (٥٪) مع ١٠٠ جالون من الخل ويترك المحلول فترة من (١ - ٢ اسبوع) حيث تترسب المواد المسببة للعكارة ويسحب الخل الرائق بعد ذلك وبالنسبة لغراء السمك يتم اذابته فى ماء محمض بحامض نيتريك بكمية مكافئة لوزن الغراء وهو يعتبر مادة قوية ونشطة للترويق وعند الاستخدام يضاف من المحلول الناتج الى الخل مع الرج ويغلق البرميل لمدة ٧ - ١٠ يوم وبعد ذلك يسحب الخل الرائق .

وفى حالة استخدام الكازين الذى يعتبر مادة ممتازة للترويق ويباع على اساس كازين ذائب فى الماء اوعلى صورة كازينات صوديوم ويذوب بسهولة فى الماء الدافئ ويضاف الى الخل مع الرج ويترك لترسيب المواد العالقة لمدة اسبوع ثم يغلق البرميل وبعد ذلك يسحب الخل الرائق.

ويمكن استخدام مخلوط من الجيلاتين مع التانين حيث يذاب التانين أولا فى الخل ويخلط مباشرة معه اما الجيلاتين يذاب فى ماء ساخن (٤ أوقيه لكل جالون) وتستخدم كميات متساوية من التانين والجيلاتين وتتراوح الكمية بين ٢ - ٤ أوقيه لكل ١٠٠ جالون خل حيث تخلط مع الخل وتترك للترسيب لمدة ٥ - ٧ يوم ثم يسحب الخل الرائق اما بالنسبه لعملية الترشيح تستخدم جهاز الترشيح ذو الواح الاسبستوس تحت الضغط حيث يمر الخل خلال مرشحات الاسبستوس ونحصل على خل خالى من المواد العالقة

بسترة الخل :

بعد اتمام عملية ترشيح الخل من الممكن ان يكون به عكاره بسبب نمو بكتريا الخل ويمكن منع هذه الظاهرة عن طريق اجراء عملية بسترة للخل المرشح والذى اجرى له عملية ترويق وتجرى البستره على درجة حرارة ١٤٠أف٥ لمدة ٣-٥ ثوانى ويمكن اتمام عملية البسترة للخل المعبأ فى العبوات عن طريق غمر العبوه فى ماء ساخن على درجة حرارة ١٤٠أف٥ أو اجراء بسترة سريعة عن طريق تسخين العبوات المملوءه .

تعبئة الخل :

يتم تسويق الخل اما فى براميل خشب (يفضل من خشب البلوط) او فى زجاجات وعند الشحن الطويل يعبأ فى البراميل ولا بد من التاكد من نظافتها من الفطريات وانقى انواع الخل

ما يسوق فى زجاجات ولا بد ان يكون رائقا ومغلقا جيدا ويمتاز بطعم ورائحة مرضية ويستخدم غطاء من البلاستيك ويفضل استخدام انواع لا تتأثر بحامض الخليك واحيانا يضاف كمية من ثانى اكسد الكبريت لمنع حدوث تعكير للخل فى العبوة ويضاف بنسبة ١١٠ - ١٥٠جزء/ مليون من ثانى اكسيد الكبريت او اى كميه من املاحة مكافئة له حيث تتم الاضافة قبل التعبئة فى الزجاجات .

تعتيق الخل :

الخل الطازج المحضر بطريقة المولد يتميز بطعم ورائحة خشنة harsh وترجع هذه الظاهره الى زيادة فى نسبة الكحول والاسيتالدهيد والاحماض المتكونه ، ويمكن التغلب على هذه الرائحة عن طريق وضع الخل فى الصهاريج او البراميل لمدة ٦ - ١٢ شهر حيث تتلاشى الرائحة وتستبدل برائحة البوكية bouquet والتغيرات التى تحدث خلال هذه الفترة تماثل ما يحدث عند تعتيق النبيذ وترجع هذه التغيرات الى الاتحاد ما بين كحول الايثايل مع حامض الخليك وانتاج خلات الايثايل طبقا لهذه المعادلة .

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O$$

Ethyl alcohol + Acetic acid ⟶ Ethyl acetate + Water

وفى حالة الطريقة البطيئة يحدث التعتيق كما سبق ويصبح الخل جاهز للاستعمال بمجرد الانتهاء من انتاج الخل ويفضل اجراء هذه العملية فى اوعية خشبية تملاء عن اخرها افضل من الاوعية الزجاجية مع افضلية استخدام اوعية صغيرة عن الكبيرة .

عملية الخلط :

تعتبر النتائج المتحصل عليها من تحليل الخل الناتج النهائى مهمة جدا ومفيدة للحفاظ على جودة المنتج النهائى وقد يحدث اختلاف فى التركيز النهائى للخل المنتج ويرجع ذلك لاختلاف مكونات المادة الخام والاختلاف فى طريقة التصنيع لذلك لا بد من اجراء عملية خلط ما بين الخل المرتفع فى تركيز حامض الخليك والمنخفض فى تركيز الحامض ويمكن استخدام المعادلات التاليه :

$$c - b = \overline{a}$$

$$a - c = \overline{b}$$

حيث أن

c = النسبة المئوية للحامض المطلوبة .

a = النسبة المئوية الموجودة فى الخل العالى الحموضة .

b = النسبة المئوية الموجودة فى الخل المنخفض الحموضة

$\overline{a}$ = عدد الجالونات المطلوبة من الخل فى الخلطة a

$\overline{b}$ = عدد الجالونات المطلوبة من الخل فى الخلطة b

مثال

المطلوب تحضير خل تركيز ٤٪ حامض خليك باستخدام خل ٦٪ واخر بتركيز ٣٪ احسب نسبة كل نوع :

الحل

(٤ - ٣) = ١ جالون من الخل بتركز ٦٪

(٦ - ٤) = ٢ جالون من الخل بتركز ٣٪

للحصول على خل بتركيز ٤٪ يخلط محلول الخل بتركيز ٦٪ مع محلول الخل بتركيز ٣٪ بنسبة ١ : ٢ على التوالى .

عيوب الخل

يتعرض الخل عند انتاجه لكثير من العيوب والامراض التى تؤثر على جودته وبالتالى تسويقة لدى المستهلك ويمكن توضيح عيوب الخل فيما يلى :

١ - العيوب الناتجة من آثار المعادن Vinegar haze

يؤدى وجود آثار من الحديد فى العصير او الخل الناتج بسبب تأثير الالات المستخدمة الى حدوث تعكير فى الخل الناتج وتتكون هذه العكاره عند حدوث اكسدة لايون الحديدوز الى ايون حديديك حيث يتفاعل الاخير مع التانين أو الفوسفات واحيانا مع البروتينات مكونا راسب يؤدى الى حدوث تعكير فى الخل مع تغير فى لون الخل الى اللون الغامق ، كذلك نجد ان املاح القصدير والنحاس من الممكن ان تسبب عكارة ويمكن التغلب من هذه الاملاح بالاضافة الى املاح الحديد من طريق استخدام الات مصنوعة من الصلب غير القابل للصدأ .

٢ - العيوب الناتجة من الحشرات وهذه تشمل على :

حشرة الدروسوفيلا Drosophila وهى تنمو بسرعة حول المصانع وهى غير مرغوبة من الناحية النفسية للمستهلك وتؤثر على جودة الخل الناتج وهى عبارة عن حشرات صغيرة تنمو فى اكوام تفل التفاح المتخمر او الفاكهه الفاسدة ، وكذلك التشققات حول المولد وتعتبر من أهم الحشرات الموجودة فى مصانع الخل ويمكن منعها عن طريق الالتزام بالشروط الصحية للمصانع والتخلص من الفضلات ودهان الحوائط

سوس الخل : ومن الممكن ان يدخل من فتحات التهوية فى البراميل ونجد ان الرطوبة والحرارة الدافئة تساعد على نشاط السوس وتؤثر على جودة الخل الناتج .

سمكة الخل Vinegar eel وتنمو سمكة الخل بسبب نموميكروب Anguillula aceti وهى عبارة عن ديدان النيماتودا وهى صغيرة جدا ويمكن رؤيتها بصعوبة بالعين المجردة ، وهذه الديدان تهاجم غشاء بكتريا الخل وتتواجد فى حالة الانتاج بالطرق البطيئة وتتداخل فى عملية انتاج الخل وتعطى خل ردئ الجودة وهى ضارة بالنسبة للانسان حتى مجرد وجودها سواء حية او ميته يعتبر غير مرغوب من الناحية النفسية للانسان ، ومن الممكن ان يتواجد هذا الميكروب فى مرحلة التخمر الكحولى قبل عملية انتاج الخل وذلك بسبب استخدام فواكه او عصائر فاسدة وهو ميكروب هوائى حتما ويبدأ فى النمو فى البراميل او المولدات ويمكن التخلص منه عن طريق البسترة على درجة حرارة ١٣٠ف ويزال بسهولة بالترشيح .

٣ - الامراض

تحدث الامراض بواسطة الاحياء الدقيقة ويرجع لاستخدام مواد خام فاسدة او التلوث خلال مراحل التصنيع وتشتمل على :

١ - اجناس Lactobacilleus and leuconostoc الموجودة فى عصير الفواكه مسئولة عن الطعم غير المرغوب فى الخل الناتج مع الخمائر فى مرحلة التخمر الكحولى ايضا ان بكتريا حامض البيوتريك من الممكن ان تنتج أحماض غير مرغوبه ويمكن منع هذه التغيرات عن طريق اضافة ثانى اكسيد الكبريت او احد املاحة الى العصائر ولكن استخدامه يكون بحذر شديد حيث ان هذه المواد ضارة او مثبطة لنمو بكتريا الخل والافضل استخدام بيئه نقية من الخميرة .

II – تكوين اغشية لزجة سميكة اثناء عملية الانتاج وتؤدى الى حدوث تكسير لحامض الخليك المتكون خاصة فى حالة الطرق البطيئة وتعتبر البكتريا من جنس A. xylinum هى المسئولة عن حدوث هذه الاغشية ويساعد على تكوين هذه الاغشية استخدام البراميل مدة طويلة بدون تنظيف ممايؤدى الى البطء فى عملية انتاج الخل كما تساعد على تحويل الكحول الى ثانى اكسيد الكربون وماء وبالتالى الاقلال من الخل الناتج ، والتغلب على ذلك يراعى تنظيف الاجهزة باستمرار .

III – نمو الميكودرما Wine Flower وهى عباره عن الغشاء الذى يوجد على سطح المحلول واحيانا يطلق عليه Mycoderma Vini ويتكون من الخمائر وهى ميكروبات هوائية وتؤكسد المركبات المحتوية على كربون الى ثانى اكسيد الكربون وماء وتحدث تغير فى الطعم ومحتوى الكحول ويمكن منع نموها من طريق اضافة ١ جزء خل الى ٣ جزء كحول أو حفظ المحلول الكحولى فى اوعية مغلقة جيداً .