الفصل العشرون

الخل

عموميات . استعمالات الخل . تحضير ثمار الفاكهة الطازجة لصناعة الخل . تحضير الثمار المجففة . تحضير الدرنات النشوية لصناعة الخل . تحضير العسل لصناعة الخل . عملية التخمر . هرس وعصر الفاكهة . إضافة ثانى أكسيد الكبريت . التهوية . ضبط درجة الحرارة . أهمية النظافة . سير التخمر . بكتريا حامض الخليك . تخزين العصير المتخمر . الطرق البطيئة لصناعة الخل . الطريقة السريعة لصناعة الخل . ضبط درجة الحرارة أثناء صناعة الخل . الفقد أثناء تحضير الخل . تعتيق الخل . ترويق الخل . الغباشة فى الخل . بسترة الخل . ديدان الخل . بكتريا حامض اللكتيك . ذبابة الخل . تحليل الخل والعصير المتخمر . حساب ناتج الكحول والخل . خل المولاس . تقدير تركيز الكحول .

يستخدم فى صناعة الخل عادة ثمار الفاكهة غير المناسبة للاستهلاك الآدمى الطازج ، أى ثمار الدرجة الثالثة التى تعرف محلياً باسم النقضة ، وكذلك بقايا تصنيع الثمار مثل مخلفات تجفيف أو تعليب التفاح والخوخ والمشمش والكمثرى والقراصيا والموز والعنب والبرتقال . كما يمكن صناعة الخل أيضاً من الخضراوات النشوية كالبطاطا . فالخل هو الناتج المتحصل عليه من الخامات السكرية والنشوية بتخميرها كحولياً ثم تعريض الكحول الناتج للأكسدة الخليكية .

ويحضر الخل بكثرة فى أمريكا من التفاح أو عصيره ويعرف باسم خل السيدر cider vinegar ، وهذا الخل يسارى الدورة . يحتوى على أربعة جرامات على الأقل من حامض الخليك فى كل مائة ملليمتر من محلول الخل ومعها ١,٦ جرام من مواد التفاح الصلبة بشرط ألا يتجاوز وزن السكريات المختزلة نصف هذه الجوامد ، وذلك طبقاً للقانون الأمريكى ، وتلغى هذه المواصفات فيما عدا نسبة حامض الخليك بالنسبة لخل التفاح المخفف diluted أى المضاف إليه الماء .

ويشترط القانون الأمريكى أن يحتوى خل العنب grape or wine vinegar على أربعة جرامات حامض خليك وجرام جوامد عنب و ٠,١٣ من الجرام رماد عنب على الأقل فى كل مائة ملليلتر خل عند درجة ٢٠° مئوية .

وعند تحضير الخل بأكسدة الكحول المقطر يسمى روح الخل spirit vinegar أو الخل المقطر distilled vinegar أو grain vinegar ؛ وهو يحتوى على أربعة جرامات حامض خليك على الأقل فى كل مائة ملليلتر خل .

وعموماً فإن أى فاكهة تحتوى على السكر بنسبة تزيد على تسعة فى المائة

يمكن استخدامها فى صناعة خل يحتوى على النسبة المقررة من حامض الخليك أو أكثر قليلاً ، وفى حالة تحضير الخل من بقايا الفاكهة يجب أن يذكر ذلك على بطاقة العبوة .

ومن أشهر خامات صناعة الخل هو السائل المتخلف عن صناعة الخميرة المضغوطة . أما استعمال الخضروات النشوية كالبطاطس فى صناعة الخل فمنتشر فى ألمانيا . وتولى بعض الدول صناعة الخل عناية خاصة لتستوعب الثمار المتخلفة عن فرز وتدريج ثمار الفاكهة لاستخراج ثمار الدرجة الأولى ذات السعر المرتفع والتى يحسن ألا تنافسها فى الأسواق ثمار الدرجة المنخفضة .

استعمالات الخل :

يستعمل الخل فى صناعة بعض المخللات وصلصة الطماطم الحريفة والسمك المعلب ، كما يستعمل على المائدة مع السلاطة . ويحضر من الخل حامض الخليك والأسيتون .

تحضير ثمار الفاكهة الطازجة لصناعة الخل :

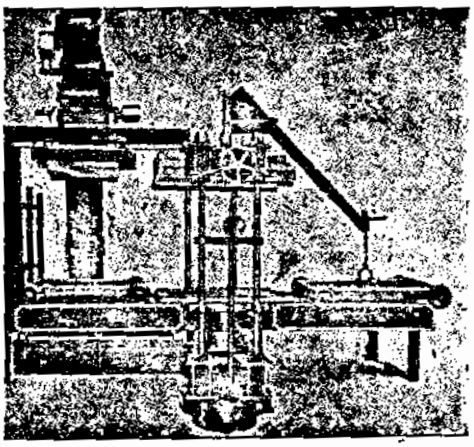
تهرس الثمار العصيرية وتعصر مباشرة . فالتفاح يقشر ويعصر بالكبس ، أو قد يطحن فى طاحونة hammer-mill . ويلاحظ أن البقايا Pomace تحتوى كمية من العصير يحسن استردادها بترك هذه البقايا فى تانك مدة يومين أو ثلاثة لتتخمر ثم تعصر . وفى هذه الحالة يجب أن يضاف لكل طن من هذه البقايا حوالى ١٠ إلى ٢٠ جالوناً من السيدر المتخمر لتنشيط الخميرة أثناء التخمر ومنع حدوث الأكسدة الخليكية لأنها لو حدثت فستوقف التخمر . ويفضل أن يحول عصير البقايا إلى خل منفرداً ، فلا يمزج بعصير الثمار الأصلى منعاً لخفض درجة جودته .

(شكل ١١٨) آلات العصر ذات الأقفاص

ويعصر العنب الأبيض بالطرق العادية لاستخدام العصير فى صناعة خل النبيذ الأبيض ، كما تعصر أصناف العنب الملونة للحصول على عصير أحمر يخمر فى وجود القشور لاستخلاص اللون ويستعمل فى صناعة خل النبيذ الأحمر .

وتعصر ثمار البرتقال بضغطها بين أسطوانتين من البرونز ذى قنوات ثم يجمع العصير ويفصل منه زيت القشور بالطرد المركزى قبل استعماله فى صناعة الخل .

وتهرس ثمار الكمثرى والخوخ والمشمش والبرقوق والموز الناضج وما شابهها ثم تترك بضعة أيام لتتخمر ليسهل عصرها بالكبس وبالتالى ترتفع نسبة العصير الناتج . ومما يسهل عصر الفواكه المهروسة المتخمرة إضافة الإنزيمات البكتينية إلى الفاكهة المهروسة قبل التخمير . لذلك يضاف للكيلو جرام من الفاكهة حوالى جرام أو جرامان من البكتينول Pectinol التجارى O أو W .



(شكل ١١٩) ماكينة لخرس وعصر الفاكهة بالضغط الأيدروليكى

تحضير الثمار المجففة :

يلزم تخفيف الفواكه المجففة بالماء لخفض تركيز السكر من ٥٠ ــ ٧٠ فى المائة فى الفاكهة إلى ١٥ فى المائة فى المخلوط ، ثم يضاف بادئ الخميرة ويترك المخلوط للتخمر قبل عصره بالمكبس . وقد يترك العصير ليتخمر ثم تجرى عليه الأكسدة الخليكية .

تحضير الدرنات النشوية لصناعة الخل :

تحلل النشا مائيًا بفعل إنزيم الدياستيز أو الأحماض المعدنية المخففة قبل التخمر . فتهرس الدرنات النشوية وتسخن فى محول محكم القفل تحت ضغط مرتفع ، أو تغلى الخضراوات المهروسة فى الماء أو تسخن بالبخار تحت الضغط الجوى العادى لتذوب أو تتجلتن النشا ، ثم تبرد الكتلة إلى درجة ٦٠° مئوية ويضاف إليها المولت المطحون بنسبة ٢ إلى ٥ فى المائة ويقلب المخلوط حتى يتحول النشا إلى سكر الملتوز :

$$(ك_{٦}\ يد_{١٠}\ ا_{٥})_{ن} + ن\ (يد_{٢}\ ا) = ن\ (ك_{١٢}\ يد_{٢٢}\ ا_{١١})$$

وتعرف هذه العملية باسم Mashing ، ويسمى الجهاز الذى أجريت فيه باسم Mash tun وهو عبارة عن صهريج معدنى دائرى مزود بمقلبات ويسخن بالبخار .

ويختبر لتحول النشا إلى ملتوز بواسطة محلول اليود : ويمكن استبدال طريقة المولت بطريقة إنزيم التاكادياستيز Takadiastase .

والبطاطس من الخامات التى تستعمل فى صناعة خل شهى بدون إجراء التقطير ، أما البطاطا فتخمر ويقطر منها الكحول ويؤكسد هذا الكحول إلى خل .

وأحياناً تحول النشا إلى دكستروز بتسخينها تحت ضغط مرتفع مع حامض معدنى مخفف فى محولات خاصة ، وبعد التحلل المائى تعادل الزيادة من الحامض بمحلول كربونات صوديوم أو كالسيوم أو إيدروكسيد صوديوم .

تحضير العسل لصناعة الخل :

يستعمل عسل النحل المنخفض الدرجة غير الصالح للتسويق فى صناعة الخل ، فيخفف العسل إلى تركيز ١٥° بالنج ويضاف إليه غذاء الخميرة ، مثل جرامين فوسفات بوتاسيوم ثنائية الإيدروجين وجرامين كبريتات أمونيوم وثلاثة جرامات حامض ستريك لكل لتر من شراب العسل المخفف . ويستمر فى التخمر حتى نهايته وبعد ذلك يؤكسد الكحول إلى خل .

عملية التخمر :

لصناعة الخل تجرى عمليتا تخمر ، أولاهما بفعل الخميرة التى تحول السكريات إلى كحول وثانى أكسيد كربون . والثانية بفعل بكتريا حامض الخليك التى تؤكسد الكحول إلى حامض خليك . وتمثل هاتان العمليتان بالمعادلتين التاليتين :

$$ك_٦ يد_{١٢} ا_٦ = ٢ ك ا_٢ + ٢ ك_٢ يد_٥ ا يد$$

$$٢ ك_٢ يد_٥ ا يد + ٢ ا_٢ = ٢ ك يد_٣ ك ا١ يد + ٢ يد_٢ ا$$

وقد تكون هناك خطوة وسطية فيها يتكون الأسيتالدهيد :

$$٢ ك_٢ يد_٥ ا يد + ا_٢ = ٢ ك يد_٣ ك يد ا + ٢ يد_٢ ا$$

وباستمرار تكون حامض الخليك ترتفع نسبته تدريجيًّا فيقل نمو الخميرة إلى أن يتوقف تماماً .

وهناك خمائر متوحشة تؤتى نتائج غير مرغوبة فى التخمر مثل Hansenia opiculata والميكودرما Mycoderma والتوريولا Torula وغيرها . فالأولى توجد فى جميع عمليات تخمر عصير الفاكهة ، وهى تنمو وتتكاثر بسرعة فى العصير وتستهلك الجزء الأكبر من غذاء الخميرة مما يترتب عليه قلة نمو ونشاط الخميرة المرغوبة . وهناك أدلة على أن هذه الخميرة المتوحشة تفرز أثناء نموها ونشاطها بعض مواد سامة مثبطة لنشاط الخميرة المرغوبة ، مثل حامض الخليك . ولتحاشى الضرر الناشئ عن هذه الخميرة المتوحشة تضاف كمية زائدة من البادئ . والميكودرما عبارة عن خميرة متوحشة تعرف أحياناً باسم wine flowers ، وهى هوائية تتكاثر على سطح العصير أثناء التخمر الكحولى ، ولها قدرة كبيرة على أكسدة الكحول والسكريات والأحماض العضوية منتجة ثانى أكسيد كربون وماء .

$$ك_٦ يد_{١٢} ا_٦ + ١٦ ا_٢ = ٦ ك ا_٢ + ٦ يد_٢ ا$$

$$ك_٢ يد_٥ ا يد + ١٣ ا_٢ = ك ا_٢ + ٣ يد_٢ ا$$

وعادة تبدأ الميكودرما نشاطها بعد إتمام التخمر الكحولى بفعل الخميرة وقبل أن تبدأ الأكسدة الخليكية . ويظهر نشاط الميكودرما فى صورة غشاء مبيض اللون مموج المظهر ذى رائحة استيرية قريبة من رائحة الفاكهة على سطح السائل . ويمكن إيقاف نشاط هذه الميكودرما بجعل الظروف غير هوائية أو بإضافة كمية من حامض الخليك لرفع نسبته إلى حوالى واحد فى المائة .

وقد تتعرض السوائل الكحولية لتكون مثل هذه الأغشية بفعل خمائر أخرى متوحشة بخلاف الميكودرما مثل Hansenula و Debaromyces

ومن الخمائر المتوحشة الضارة فى صناعة الخل التوريولا Torula ، ومن الممكن تحاشى ضررها بإضافة مزيد من الخميرة النقية :

أما الخميرة المرغوبة فى صناعة التخمر الكحولى المقصود به إعداد كحول لأكسدته إلى خل فهى Saccharomyces ellipsoideus أو S.cerevisiae أو S .malei فهذه الخمائر تتميز بكفاءتها العالية فى تحويل السكر إلى كحول ، وبسرعة ترسبها بعد التخمر ، وبخلو السوائل التى تنشط فيها من الرائحة الغريبة والمظهر الغريب . ويجب إضافة الخميرة النقية بكمية كبيرة لتتغلب على الخمائر المتوحشة . ويمكن الحصول على مزارع الخميرة النقية من بعض المنتجين التجاريين .

ويحضر بادئ الخميرة من المزرعة النقية النامية على الأجار فى أنبوبة اختبار بإضافة عصير تفاح أو عنب إلى المزرعة بالقدر الموازى لنصف حجم الأنبوبة ، مع مراعاة تحاشى تلوث المزرعة بالفطريات وميكروبات الفساد الأخرى ، وتترك المزرعة مع العصير فى كابينة أو غرفة على درجة ٦٥ إلى ٧٥° فهرنهيت لمدة بضعة أيام حتى يتم التخمر ، ويعرف ذلك بتصاعد الغاز بوفرة . ثم يضاف العصير المتخمر إلى ثلاثة أرباع جالون عصير تفاح طازج ويمزج العصير جيداً وتسد الفوهة بسدادة قطنية معقمة ، ويترك العصير لمدة يومين أو ثلاثة حتى يتخمر تماماً . وتضاف هذه الكمية المتخمرة إلى ٤٠ أو ٥٥ جالوناً من العصير المبستر على درجة ١٦٠ إلى ١٦٥° فهرنهيت والمبرد إلى درجة ٧٥° فهرنهيت ، ويمزج العصير جيداً ويترك مدة يومين إلى أربعة أيام حتى يتخمر تماماً .

وعادة تكفى خمسون جالوناً من العصير المتخمر السابق لتخمير خمسمائة جالون من العصير الطازج . ويجب تجديد الخميرة كل موسم زراعى .

هرس وعصر الفاكهة :

تهرس ثمار الفاكهة وبقاياها وقشورها فى طاحونة hammer mill وتعصر بآلات العصر ذات القماش والألواح rack - and - cloth press . ويدفع العصير بواسطة مضخة فى صهاريج التخمر ، أما بقايا الفاكهة المعصورة فتستخدم علفاً لماشية اللحم .

وتعصر ثمار العنب الأبيض عادة فى آلات العصر ذات الأقفاص basket press أو فى آلات العصر ذات الألواح والقماش ، ويفصل العصير من بقايا الثمار ويخمر . أما العنب الأحمر فيهرس ويخمر قبل عصره لاستخلاص صبغات اللون الأحمر من قشور الثمار .

وتهرس ثمار المشمش والبرقوق والخوخ والكمثرى وكثير من الفواكه الأخرى ويضاف إليها إنزيم بكتينى لتحليل المواد البكتينية أثناء فترة التخمر وبذلك يسهل عصر الثمار ويتحصل على معظم العصير .

إضافة ثانى أكسيد الكبريت :

لوحظ أن إضافة ثانى أكسيد الكبريت أو أحد أملاحه بكمية صغيرة قبيل التخمر تسبب ارتفاع نسبة الكحول الناتج ، وعزى ذلك إلى تثبيط الغاز لنشاط الفطريات والخمائر المتوحشة وبكتريا حامضى الخليك واللكتيك مما يترتب عليه زيادة نشاط الخميرة المرغوبة . ويضاف الغاز بنسبة ١٢٥ جزءاً فى المليون أو ما يوازى ذلك من البيكبريتيت . ويجب أن يترك العصير لمدة ساعتين بعد إضافة ثانى أكسيد الكبريت إليه وقبل إضافة بادئ الخميرة إلى العصير لتستغل هذه الفترة فى قتل الفطريات والخمائر الوحشية والبكتريا الضارة أو إيقاف نشاطها ، وفى هذه الفترة ترتبط الزيادة من الغاز مع السكريات وبعض مكونات العصير الأخرى . ولا تتبع فكرة إضافة غاز ثانى أكسيد الكبريت فى الصناعة على نطاق واسع .

التهوية :

يزداد نمو الخميرة بالتهوية والتقليب ، لأن التهوية تسهل مزج الخميرة بالعصير ، وتزيل ثانى أكسيد الكربون المتكون ذى الأثر المثبط على الخميرة، وتمد الخميرة بالأوكسجين الذى يساعد على نمو الخميرة .

ضبط درجة الحرارة :

ترتفع درجة حرارة العصير أثناء التخمر بتأثير الحرارة المنطلقة من تحول السكريات إلى كحول . فالجرام الواحد من السكر يعطى ١٢٠ سعراً صغيراً عند تخمره ، وتبعاً لتركيز السكر فى العصير فإن تأكسد السكر فى كل مائة سنتيمتر مكعب من العصير يرفع درجة الحرارة بمقدار ١,٢° درجة مئوية ، أى ٢,١٦° درجة فهرنهيتيه . وبوصول درجة الحرارة إلى ٩٥ أو ١٠٥° فهرنهيت ، أى ٣٥ إلى ٤٠,٥° مئوية ، يتوقف التخمر بفعل الخميرة، لذلك يلزم تبريد العصير أثناء تخمره بالوسائل الصناعية، كأن يغمس فى العصير صفائح مبردة داخلياً بالماء البارد أو يدفع العصير فى أنابيب مبردة خارجياً بالماء البارد . وتكون عملية التبريد ضرورية فى حالة عصير العنب بينما هى غير حتمية فى حالة عصير التفاح ، وذلك لارتفاع نسبة السكر فى عصير العنب إلى ٢٢ فى المائة بينما هى أكثر انخفاضاً فى عصير التفاح . ولا يخفى أن ارتفاع درجة الحرارة له أثر ضار آخر وهو تشجيع نمو بكتريا حامضي الخليك واللكتيك غير المرغوب نموها أثناء التخمر. ودرجة الحرارة المثلى للتخمر عادة تقرب من ٨٠° فهرنهيت .

أهمية النظافة :

يراعى تنظيف صهاريج التخمر دواماً قبل تعبئتها بالسائل ، وتطهر بحرق الكبريت بداخلها أو بغسلها بمحلول مطهر لقتل بكتريا حامض الخليك

والميكروبات الضارة ولإبادة جراثيم الفطريات . وتغسل جميع المعدات الأخرى وتجفف لمنع التلوث .

سير التخمر :

يمكن تقسيم مدة التخمر إلى مرحلتين ، الأولى تستغرق ثلاثة إلى ستة أيام وفيها يكون التخمر سريعاً ويتحول معظم السكر إلى كحول ، والثانية تستغرق حوالى ٢ إلى ٣ أسابيع ويكون التخمر فيها بطيئاً .

وعادة تقاس قراءة البالنج فى السائل أثناء التخمر للوقوف على سرعة التخمر ومدى ما وصل إليه . فعند تمام عملية التخمر تصبح قراءة البالنج صفرا أو أقل من الصفر .

وبانتهاء التخمر تترسب الخميرة وبقايا الثمار الصلبة فى قاع الصهريج ، وهذه الرواسب يجب التخلص منها عقب انتهاء عملية التخمر مباشرة منعاً لتعرضها للتحلل ونمو بكتريا حامض اللكتيك عليها وتكوين روائح غير مقبولة وفصل السائل عن الرواسب بطريقة السيفون أو بالمضخة ويطلق على هذه العملية الاصطلاح Sacking . ويمكن ترشيح الراسب لاسترداد بقايا العصير .

بكتريا حامض الخليك :

يستخدم فى صناعة الخل بكتريا من جنس أسيتوباكتر Acetobacter وهى قادرة على تحويل كحول الإيثايل كإيد ا يد إلى حامض كيدك ا يد بالأكسدة . وأنواع هذا الجنس متعددة منها A.pasteurianum, Acetobacter aceti A. kutzingianum - A. xylinum, A. curvum A. Schuzenbachii . وهذه البكتريا عضوية قصيرة جداً تظهر كخلايا منفردة أو فى أزواج أو على هيئة سلاسل .

وتتصف بعض أنواع البكتريا ، مثل A. xylinum ، بتكوينها أغشية على سطح السائل المتخمر .

وجميع أفراد الجنس هوائية حتماً ولها القدرة على أكسدة بعض المركبات العضوية الأخرى بالإضافة إلى كحول الإيثايل . ولا تكون الأسيتوباكتر جراثيماً .

تخزين العصير المتخمر :

إذا اقتضت ظروف العمل تخزين العصير المتخمر بضعة أشهر فيجب تخزينه فى صهاريج مقفلة بعيداً عن الهواء لمنع نمو الميكودرما وفقد جزء من الكحول ، أو يحمض العصير المتخمر بإضافة كمية من حامض الخليك ترفع الحموضة إلى الحد الذى يمتنع عنده نمو الأحياء الدقيقة الضارة ، ويقدر هذا الحد بحوالى اثنين فى المائة .

الطرق البطيئة لصناعة الخل :

تتلخص إحدى الطرق البطيئة لصناعة الخل المعروفة باسم Let-alone slow process فى ترك العصير ليتخمر ذاتيًّا داخل براميل ممتلئة إلى نصفها تقريباً . ولا يكون التخمر الكحولى كاملاً فى هذه الطريقة ، كما أن الناتج لا يتصف بالجودة . فعادة يتلوث هذا العصير بالميكودرما ، ويكون تكون حامض الخليك بطيئاً للغاية .

والطريقة الثانية تعرف باسم Orleans Process وهى أفضل من الطريقة السابقة نوعاً ، وفيها يوضع السائل المتخمر فى براميل تمتلئ إلى حوالى ثلاثة أرباعها ، ويضاف للسائل ما يوازى ربع إلى خمس حجمه خل طازج لرفع الحموضة فيمتنع نمو الميكودرما وتنشط بكتريا حامض الخليك وللإكثار من عدد بكتريا حامض الخليك المفيدة إذ يعتبر الخل المضاف بمثابة بادئ . ويزود كل برميل بفتحات للتهوية تعلو سطح السائل به مباشرة ، كما تضبط درجة الحرارة عند ٧٠ إلى ٨٥° فهرنهيت . وتستغرق عملية تكوين الخل بهذه الطريقة حوالى ثلاثة أشهر ، لذلك يسحب ربع إلى ثلث الخل من البرميل لإعداده للاستهلاك وتضاف كمية مماثلة من السائل الكحولى بدلاً من الكمية

المسحوبة وتصبح العملية بعد ذلك مستمرة فيسحب كل شهر من البرميل حوالى ربع إلى ثلث محتوياته ويوضع كمية مماثلة من السائل الكحولى . وتتميز هذه الطريقة بإنتاج خل جيد النكهة إذ أن الطريقة تحقق تعتيق الخل أثناء إنتاجه أيضاً ، بل يعتقد أن الخل الناتج من هذه الطريقة يفضل فى صفاته الخل الناتج من الطريقة السريعة .

والطريقة الثالثة المعروفة باسم Pasteur Process تعتبر طريقة معدلة لسابقتها وفيها يوضع على سطح السائل المتخمر الكحولى كمية من نشارة الخشب تعمل على حفظ غشاء بكتريا حامض الخليك النامى على سطح السائل الكحولى فلا يتمزق عند سحب كمية من محتويات البرميل وبذلك يتحسن الإنتاج . ويفضل فى هذه الطريقة استخدام أوانى مفرطحة تجعل سطح السائل المعرض كبيراً بالنسبة لحجم السائل فيزداد نشاط البكتريا المفيدة . وعادة يحمض السائل المتخمر فى بداية العملية بإضافة الخل الطازج إليه بكمية تقرب من ربع أو خمس حجمه .

الطريقة السريعة لصناعة الخل :

فى الطريقة السريعة The generator or quick or German Process تكون سرعة التحول من كحول إلى خل متناسبة مع كمية الأوكسجين المتصل بالسائل المتخمر أى مع السطح المعرض للهواء . فبازدياد مساحة السطح المعرض للهواء تزداد سرعة تكوين الخل .

والأجهزة التى استخدمت فى هذه الطريقة قديماً عبارة عن صهريج رأسى old-style uprightgenerator أسطوانى الشكل ممتلئ بمادة ناعمة تسمح بأن يتخللها الخل بسهولة بينما تنتشر عليها بكتريا حامض الخليك . وعادة تكون هذه المادة عبارة عن نشارة خشب . وقد تستعمل قوالح الذرة أو فحم الكوك والفحم الحيوانى . ويبلغ قطر الصهريج حوالى ٤٨ إلى ٦٠ بوصة ، وارتفاعه حوالى ١٠ إلى ١٤ قدماً ، ويقسم الصهريج إلى ثلاث مناطق compartments أكبرها حجماً المنطقة الوسطية التى تحتوى على نشارة الخشب . ويزود الصهريج

قرب قاعدته بفتحات التهوية ، كما توضع الترمومترات قرب مركز الفراغ الوسطى . ومنطقة الفراغ الوسطى يعلوها منطقة توزيع العصير الكحولى ويوجد بها حوض مائل على شكل حرف W ينصب فيه السائل الكحولى بسرعة بطيئة وبقدر ضئيل . وهذا الحوض يرتكز على محور يسمح بدورانه عندما يمتلئ أحد جانبيه بالسائل الكحولى فيتجه الجانب الآخر ليستقبل تيار السائل . وهذا الدوران يعمل على توزيع السائل الكحولى على قاعدة الفراغ العلوى من الصهريج ، وهى قاعدة مثقبة تسمح ثقوبها بتساقط السائل الكحولى فى الفراغ الوسطى المحتوى على نشارة الخشب وبذلك يتعرض الكحول للأكسدة . وقد يستبدل النظام المشروح سابقاً لتوزيع السائل الكحولى بأنابيب تؤدى نفس المهمة .

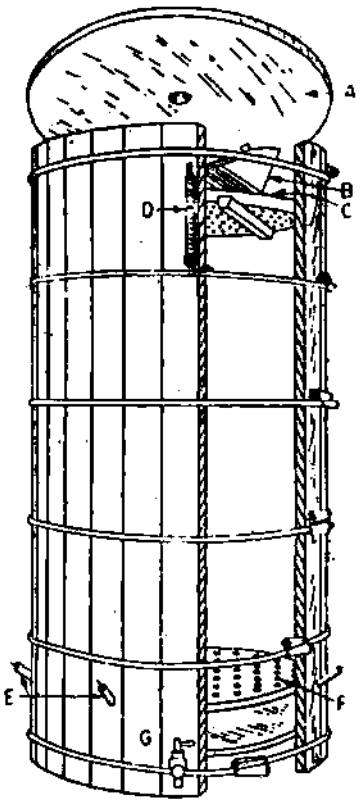
ولاستعمال جهاز الخل السريع تحمض نشارة الخشب بخل جيد لرفع حموضتها وتزويدها ببكتريا حامض الخليك ، ثم يمرر فى الجهاز ببطء سائل كحولى محمض بخل جيد لتنشيط نمو بكتريا حامض الخليك ، وبعد بضعة أيام يمرر السائل الكحولى المراد تحويله إلى خل .

ومن الصعوبات التى تعترض استخدام أجهزة الخل القديمة تكون أم الخل mother of vinegar على المادة المالئة مما يستلزم إيقاف سير العملية وتنظيف الجهاز جيداً .

وهناك أجهزة لصناعة الخل بالطريقة السريعة ليست ثابتة بل تدور حول محورها revolving generators عبارة عن أسطوانة ينغمر نصفها السفلى فى السائل الكحولى وتدور حول نفسها بسرعة دورة ونصف فى الساعة وهى مزودة بفتحات للتهوية . وهذه الأجهزة أقل كفاءة فى إنتاجها من الأجهزة القائمة الرأسية .

وفى أجهزة الدوران الحديثة recirculating generators تستعمل مضخة مثبتة فى قاع الجهاز لدفع السائل الكحولى خلال أذرع مثقبة مصنوعة من الصلب غير القابل للصدأ أو من المطاط الصلب ، فيتوزع السائل بانتظام على نشارة الخشب أو الفحم . وتضبط درجة حرارة الجهاز بواسطة مواسير

مزدوجة يجرى بين جداريها الماء المحددة درجة حرارته . ويزود الفراغ السفلى من الجهاز بثقوب التهوية أو بمروحة لدفع الهواء . وتستغرق عملية صناعة الخل حوالى أسبوع ، ويتعرف على انتهاء العملية بتقدير حموضة السائل الكحولى ونسبة الكحول به على فترات أثناء سير العملية . وعند انتهاء عملية تكوين الخل يسحب من الجهاز حوالى ثلثا كمية الخل ويترك الثلث الباقى لتحميض الدفعة القادمة من السائل الكحولى وتزويدها بالبكتريا .



(شكل ١٢١) جهاز صناعة الخل بالطريقة السريعة ا – غطاء ب – حوض توزيع السائل الكحولى جـ – رأس التوزيع د – ترمومتر هـ – فتحات الهواء ف – قاع كاذب

ويجب مراعاة خلو فحم الكوك من الحديد لمنع ظهور ألوان داكنة فى الخل .

وهناك أجهزة أخرى تستعمل فى الصناعة على نطاق ضيق لإنتاج الخل ، مثل طريقة submerged acetification التى يستخدم فيها صهريج من الصلب غير القابل للصدأ ممتلئ بالسائل الكحولى مضافاً إليه بكتريا حامض الخليك ومزودة بجهاز للتهوية يدفع الهواء فى السائل على هيئة فقاعات بانتظام فيتأكسد الكحول إلى خل . ويمكن الحصول بهذه الطريقة على حوالى ٩٩ فى المائة من كمية الخل المحسوبة نظرياً . ويمكن استبدال الهواء بمخلوط غازى به نسبة من الأوكسيجين تقرب من ٢٠ فى المائة . وتتميز هذه الطريقة بعدم استعمال المواد المالئة filling كنشارة الخشب أو فحم الكوك وبذلك

لا يخشى من تكون الكتل اللزجة أو من تلون الخل بتأثير الحديد الموجود فى الفحم .

ضبط درجة الحرارة اثناء صناعة الخل :

عند اتباع الطريقة البطيئة لصناعة الخل يلزم حفظ البراميل الجارى بها تحضير الخل فى غرفة دافئة تلائم درجة حرارتها نمو ونشاط بكتريا حامض الخليك ، وهذه الدرجة حوالى ٨٥° فهرنهيت .

أما الطريقة السريعة فيلاحظ أن سرعة تحويل الكحول إلى خل يصحبها انطلاق حرارة تقدر بحوالى ٢٢ سعراً كبيراً لكل جرام جزىء كحول يتأكسد إلى حامض خليك ، وهذا يوازى ٢,٥ سعراً كبيراً أو ٢٥٠٠ سعر صغير لكل جرام واحد من الكحول يتأكسد إلى حامض خليك ، وهذه الحرارة تكفى لرفع درجة حرارة مائة ملليتر من الماء ٢٥° درجة مئوية فى حالة عدم فقد بعض الحرارة بالإشعاع . لذلك يراعى فى الطريقة السريعة أساساً تبريد السائل لخفض درجة الحرارة إلى ما دون الدرجة الخطرة وهى ٤٠° مئوية أو ١٠٥° فهرنهيت التى عندها يتوقف نشاط بكتريا حامض الخليك . وتضبط درجة الحرارة فى هذه الطريقة السريعة بتحديد كمية الهواء الممتصة وبتحديد سرعة دخول السائل الكحولى . فعند انخفاض درجة الحرارة عن الحد المناسب تزاد سرعة السائل الكحولى الداخل للجهاز وتزاد كمية الهواء الداخلة ، فبذلك تزداد سرعة الأكسدة وبالتالى تزداد كمية الحرارة المنطلقة وترتفع درجة الحرارة . ويجرى العكس عندما ترتفع درجة الحرارة عن الدرجة الملائمة وهى ٨٥° فهرنهيت . ومن المفضل تجهيز الجهاز بأنابيب لتعديل درجة الحرارة .

الفقد أثناء تحضير الخل :

تفقد كمية من الكحول أثناء صناعة الخل بالتبخير وبالأكسدة إلى ثانى أكسيد كربون وماء وبتغذية بكتريا حامض الخليك أثناء نموها وتكاثرها .

كذلك تتخلف كمية من الكحول فى الناتج النهائى يصعب الحصول عليها . فنظريًا يعطى الجرام من الكحول ١,٣٠٤ جرام من حامض الخليك ، لكنه عمليًا يعطى ٠,٧٩٣٨ جراماً من الكحول ، أى سنتيمتر واحد ، جراماً واحداً من حامض الخليك بدلاً من الكمية المحسوبة نظريًا وهى ١,٠٣٥ جراماً ، أى أن الجرام الواحد من الكحول يعطى عمليًا ١,٢٦ جراماً فقط من حامض الخليك . وفى بعض الحالات الشاذة قد تتحول كمية الكحول بأسرها إلى ثانى أكسيد كربون وماء دون أن تتكون أى كمية من الخل . لذلك يلزم التحكم تماماً فى كمية الهواء والسائل الكحولى الداخلتين للجهاز .

$$ك_{٢} يد_{٥} ا يد + ٣ ا_{٢} = ٢ ك ا_{٢} + يد_{٢} ا$$

تعتيق الخل :

يتخزين الخل الجديد فى صهاريج نظيفة لمدة عام أو نصف عام تتحسن نكهته ورائحته بزوال محتوياته من الكحولات مرتفعة الوزن الجزيئى والأسيتالدهيد وبعض الأحماض . وتتضمن التغيرات التى تحدث أثناء التعتيق عدداً من التفاعلات ، منها اتحاد كحول الإيثايل بحامض الخليك لتكوين خلات الإيثايل .

$$ك_{٢} يد_{٥} ا يد + ك يد_{٣} ك ا ا يد = ك يد_{٣} ك ا ا ك_{٢} يد_{٥} + يد_{٢} ا$$

وتعتبر الطريقة السريعة أكثر حاجة إلى التخزين من الطبقة البطيئة .

ترويق الخل :

يرشح الخل لتحسين مظهره أو يروق بإضافة مواد الترويق إليه مثل الجيلاتين والكازين وطمى البنتونيت bentonite clay و isinglass . فينقع البنتونيت فى الماء أو الخل بضعة أيام ويرج بشدة لتكوين معلق تركيزه حوالى خمسة فى المائة ، ويضاف هذا المعلق للخل بنسبة جالون ونصف مائة جالون خل ، ويترك الخل للترسيب ثم يفصل الخل الرائق عن بطريقة السيفون . وينصح بإجراء تجربة ترويق تمهيدية على جزء

صغير من الخل للاسترشاد بنتيجة التجربة فى تحديد الكمية اللازمة من محلول الترويق لمحلول الخل .

وتعتبر المادة الصمغية isinglass من أجود مواد الترويق ، وهى تذاب بالنقع فى الماء المحمض بكمية مماثلة لوزنها من حامض الستريك . فبإذابة أوقية من هذه المادة الصمغية فى نصف جالون ماء محمض بالنقع لمدة ٢٤ ساعة ودهك المادة المنقوعة عند تصفيتها خلال مصفاة دقيقة الثقوب ، تنتج كمية تكفى لخمسين جالوناً من الخل . ويقلب الخل مع مادة الترويق داخل براميل ، وتقفل البراميل وتترك لمدة عشر أيام بعدها يسحب الخل الرائق بعيداً عن الرواسب .

وعند استعمال الكازين تذاب كازينات الصوديوم أو البوتاسيوم فى الماء الساخن بتركيز اثنين فى المائة ويضاف جالون واحد من هذا المحلول لكل مائة جالون من الخل .

وفى حالة استعمال التانين تذاب هذه المادة فى كمية من الخل وتمزج هذه الكمية ببقية الخل وتترك . أما الجيلاتين فيذاب فى الماء الساخن أولاً بتركيز أربعة أوقيات لكل جالون ماء . وعادة يروق الخل باستعمال مزيج من التانين والجيلاتين بنسبة متساوية ، على أن يضاف من هذا المزيج أوقيتان إلى أربع أوقيات لكل مائة جالون خل .

وفى كثير من الحالات يكتفى بترشيح الخل ، وعادة تستعمل أجهزة الترشيح تحت ضغط . وقد تضاف للخل بعض المواد المساعدة على الترشيح مثل — Hy Flo Super Cel or Dicalit . ويفضل أن تصنع أجهزة ترشيح الخل من الصلب غير القابل للصدأ أو من البرونز والألومنيوم المقاوم للتآكل : لكنه لا يجوز صناعتها من النجاس أو النحاس المطلى بالقصدير لأن مثل هذا المعدن يتآكل بتأثير الخل فتحدث عكارة .

الغباشة فى الخل .

بتفاعل حامض الخليك مع الحديد عند ملامسة الخل لبعض المعدات والأدوات كالأنابيب والمضخات تتكون عكارة فى الخل تعرف باسم "iron "casse . ويبدو أن هذه الظاهرة تحدث بتأكسد الحديدوز إلى حديديك ، ويلى ذلك تفاعل أيونات الحديديك مع التانين والفوسفات والبروتينات مكونة راسباً غروياً يعطى الخل المظهر المتغبش العكر . وقد يتكون هذا المظهر فى الخل بفعل أملاح النحاس والقصدير لذلك يفضل التخلص من الحديد والنحاس والقصدير بواسطة الحديدوسيانيد . مع مراعاة مراقبة هذه العملية بدقة لتحاشى وجود الزيادة من الحديدوسيانيد أو السيانيد في الخل فيصبح هذا ضارا بصحة الإنسان ومخالفاً للقوانين الغذائية . وينصح بصنع المواسير والمضخات وغيرها من الصلب غير القابل للصدأ أو البرونز أو المطاط الصلب .

ويراعى فى عبوات الخل الزجاجية أن يكون الغطاء مبطناً بمادة قوية تحول دون وصول حامض الخليك إلى معدن الغطاء .

بسترة الخل :

يبستر الخل أحياناً عقب ترشيحه أو ترويقه بتسخينه على درجة ١٤٠° فهرنهيت لمدة بضع ثوان ثم تبريده بالماء البارد مباشرة . وقد تغمر عبوات الخل فى الماء وتسخن حتى ترتفع درجة حرارة الخل إلى ١٤٠° فهرنهيت ، كما قد تستخدم البسترة بطريقة flash pasteurization . وفى حالة الرغبة فى الحفظ الطويل يغبأ الخل فى أوان محكمة القفل ويعقم .

وقد يستغنى عن البسترة بإضافة ثانى أكسيد الكبريت للخل المعبأ بنسبة ١١٠ إلى ١٥٠ جزءاً فى المليون أو ما يعادل هذه الكمية من ثانى كبريتيت الصوديوم .

ديدان الخل :

كثيراً مايتعرض الخل لنمو الديدان vinegar eels واسمها العلمى Anguillula aceti ، ويساعد على انتشار هذه الديدان فى الخل فساد الفواكه المستعملة فى صناعة الخل وكذلك ذبابة الخل . ويمكن إبادة هذه الديدان بالتسخين على درجة ١٣٠° فهرنهيت . وهذه الديدان لا تتكاثر فى عبوات الخل الممتلئة لأنها تتطلب الهواء حتماً . وفى حالة انتشارها فى أجهزة صناعة الخل بكثرة يلزم إيقاف العمل وتنظيف الجهاز جيداً .

بكتريا حامض اللكتيك :

كثيراً ما تختلط بكتريا حامض اللكتيك ببكتريا حامض الخليك فتسبب الأولى ظهور رائحة ونكهة غير مرغوبة فى الخل . وبكتريا حامض اللكتيك لا هوائية اختياراً ، وكثيراً ما تنمو مع الميكودرما Mycoderma vini . وتنشط هذه البكتريا فى حالة وجود بقايا من السكر فى السائل المتخمر . وللتخلص من هذه البكتريا يرشح السائل المتخمر ويبستر ويضاف إليه خل جيد لرفع نسبة الحموضة إلى اثنين فى المائة ، وقد يضاف ثانى أكسيد الكبريت بنسبة مائة جزء فى المليون . وينصح باستعمال خميرة نقية فى التخمر .

ذبابة الخل :

تنتشر الدوروسوفلا Drosophila cellaris فى مصانع الخل . وللتخلص منها يعتنى بالنظافة والتخلص من المتخلفات وترش الجدران بمادة مطورة مثل DDT مع تحاشى تلوث الخل والخامات بالمواد المطهرة السامة . وتطورة هذه الذبابة تنحصر فى مضايقة عمال المصانع وفى نقل ديدان الخل من صهريج إلى الآخر .

تحليل الخل والعصير المتخمر .

من التقديرات التى تجرى فى مصانع الخل عادة تقدير درجة الحامضية ونسبة الكحول .

ويستدل من نتيجة تقدير الحموضة على مطابقة الخل للمواصفات . ويستدل من تقدير نسبة الكحول ودرجة البالنج فى العصير الخام على مناسبة الظروف لنشاط الخميرة . وتدل قراءة البالنج أو نسبة السكر فى الخل على تمام عملية التخمر من عدمه . كذلك يستفاد من نتائج التحليل فى خلط عينات مختلفة من الخل للحصول على ناتج ثابت الصفات .

حساب ناتج الكحول والخل :

يمكن حساب كميتى الكحول والخل المتوقع الحصول عليهما نظريًا بالرجوع إلى المعادلات الكيميائية الموضحة للتفاعلات كما يلى :

$$ك_{١٢}\,يد_{٢٢}\,ا_{١١} + يد_{٢}\,ا \xleftarrow{\text{انفرتيز}} ك_{٦}\,يد_{١٢}\,ا_{٦} + ك_{٦}\,يد_{١٢}\,ا_{٦}$$

٣٤٢ جزء سكر ثنائى ← ٣٦٠ جزء سكر أحادى

أى ٩٥ » » » ← ١٠٠ » » »

$$٢\,ك_{٦}\,يد_{١٢}\,ا_{٦} \xrightarrow[\text{خميرة}]{} ٤\,ك_{٢}\,يد_{٥}\,ا\,يد + ٤\,ك_{١}\,ا_{٢}$$

٣٦٠ جزء سكر أحادى ١٨٤ جزء كحولى

أى ١٠٠ » » » ٥١,١ » »

$$ك_{٢}\,يد_{٥}\,ا\,يد + ا_{٢} \xrightarrow{\text{بكتريا حامض خليك}} ك\,يد_{٣}\,ك\,ا\,يد + يد_{٢}\,ا$$

٤٦ جزء كحول ← ٦٠ جزء حامض خليك

أى ٥١,١ » » ← ٦٦,٥ » » »

فيتضح مما سبق أن ٩٥ جزءاً من السكر الثنائى تعطى ١٠٠ جزء من السكر الأحادى نتيجة للتحلل المائى الإنزيمى ، وهذه تعطى ٥١,١ جزءاً من الكحول نتيجة للتخمر الكحولى ، وتتحول هذه الكمية من الكحول معطية ٦٦,٥ جزءاً من حامض الخليك . وكما سبق ذكره ليس ممكناً الحصول على هذه الكميات المحسوبة نظريًا بسبب الفقد الذى يعترى بعض الكحول وبعض الخل وبعض السكر أثناء التصنيع ، لذلك لا تتجاوز الكميات المتحصل عليها

عملياً ٤٧ جزءاً من الكحول أو ٦٠ جزءاً من الخل ، وهذه الكمية من الخل توازى نصف كمية السكر المستعملة فى التخمر تقريباً .

خل المولاس :

يعتمد فى صناعة الخل بمصانع جمهورية مصر العربية على المولاس المتخلف فى مصانع السكر . والمولاس عبارة عن سائل كثيف به حوالى سبعين فى المائة سكريات غالبيتها فى صورة سكر محول . ولما كانت هذه النسبة المرتفعة من السكريات ذات أثر مثبط على نشاط الخميرة ، كما أنها تعطى كمية كبيرة من الكحول تثبط الخميرة بسرعة ، فمن اللازم تخفيف المولاس بالماء قبل عملية التخمر . وعادة يخفف المولاس إلى تركيز يتراوح بين ١٢ ، ١٨ فى المائة ، فهذه النسبة من السكريات هى الملائمة لنشاط الخميرة والمناسبة للإنتاج الاقتصادى ، فانخفاض النسبة كثيراً عن هذا الحد يتبعه انخفاض ظاهر فى كمية الكحول الناتجة وتصبح العملية غير مربحة . ولما كانت الخميرة تتأثر بحموضة الوسط الذى تعيش فيه فمن الضرورى ضبط حموضة المولاس قبل التخمر عند الحد الملائم لنشاط الخميرة وهو pH ٤ إلى ٤,٥ ، ويجرى ذلك عادة بإضافة حامض اللاكتيك . ولتشجيع نمو ونشاط الخميرة أيضاً يضاف للمولاس غذاء الخميرة خصوصاً ملح أمونيوم ، ويضاف هذا بنسبة ٥ فى المائة تقريباً . وفى بعض الدول الأجنبية قد تضاف كمية من الأملاح المعدنية المطلوبة للخميرة كأملاح المنجنيز والمغنسيوم .

وعقب انتهاء التخمر الكحولى يقطر السائل لرفع نسبة الكحول به ، ويمكن تحويله إلى كحول بالتركيز المطلوب تجارياً . أما كمية السائل الكحولى المعدة لصناعة الخل فيعدل تركيز الكحول بها إلى حوالى ١٢ فى المائة ، وهى النسبة الملائمة لنمو ونشاط بكتريا حامض الخليك . وتعدل حموضة السائل الكحولى بإضافة الكمية المناسبة من الخل الجيد كما سبق شرحه

تقدير تركيز الكحول :

لتعديل تركيز الكحول فى السائل الكحولى المعد لصناعة الخل ، وللوقوف على تركيز الكحول فى السائل المعد للتسويق ، يجرى تقدير الكحول فى السائل بإحدى الطريقتين التاليتين :

(أولا) باستخدام الإيدرومتر : فهناك إيدرومتر خاص بتقدير الكحول ويعرف باسم إيدرومتر ترالز Tralles hydrometer . ويلاحظ أن هذا الإيدرومتر يبدأ تدريجه من أسفل متجهاً إلى الطرف العلوى ، أى فى اتجاه عكسى لإيدرومترات الكثافة والوزن النوعى والتركيز المستخدمة فى تقدير كثافة وتركيزات المحاليل السكرية والملحية . والسبب فى ذلك أن كثافة المحلول الكحولى تقل بارتفاع نسبة الكحول فى المحلول ، ولذا فارتفاع تركيز الكحول يصحبه هبوط الإيدرومتر لأسفل داخل المحلول فيتعين إذن أن تكون القراءة الأكبر فى اتجاه الطرف العلوى .

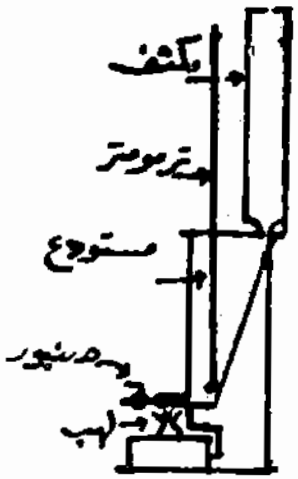
(ثانياً) باستخدام جهاز لونج : وهذا الجهاز يعرف باسم ebilioscope أو Alcoholemeter ، وهو خاص بتقدير تركيز الكحول فى محاليله . ويصمم هذا الجهاز ليعطى تركيز الكحول مباشرة أو ليعطى قراءة يمكن الاسترشاد بها فى استخدام جداول خاصة لمعرفة نسبة الكحول . والأساس الذى بنى عليه تصميم هذا الجهاز هو انخفاض درجة حرارة غليان المحلول الكحولى عن المائة مئوية تدريجياً بازدياد نسبة الكحول فى المحلول . وهذه العلاقة بين درجة الغليان ونسبة الكحول ثابتة تماماً . وتتلخص طريقة التقدير فى الخطوات التالية :

(ا) يوضع خمسون ملليتراً من الماء المقطر فى مستودع الجهاز النظيف الجاف .

(ب) يملأ مكثف الجهاز بالماء البارد .

(حـ) يسخن المستودع حتى يغلى الماء بداخله ، وتحرك المسطرة بحيث

ينطبق صفر تدريجها على سطح الزئبق فى البرمومتر .



(شكل ١٢٢) جهاز لونج لتقدير تركيز الكحول

(د) يبرد الجهاز وتفرغ منه المياه ويجفف المستودع ويعاد ملأ الجهاز بخمسين ملليلتراً من السائل الكحولى ويملأ المكثف بالماء البارد ويسخن المستودع حتى يغلى السائل الكحولى ، وتؤخذ قراءة المسطرة عند سطح الزئبق لمعرفة نسبة الكحول .

المستردة :

تصنع عجينة المستردة من مسحوق الخردل mustand وبعض التوابل مع إضافة خل وماء ودقيق بالنسب التالية :

١٢٥	جراماً مسحوق خردل .
٨٠ — ١٠٠	جراماً دقيق .
١٠٠٠	سنتيمتر مكعب خل .
٤٠	سنتيمتر مكعب حامض خليك .
٨٠	جراماً سكر .
٢	جراماً كركم .
١	جرام بذور كرفس .
٨٠	سنتيمتر مكعب ماء .

عقب مزج الدقيق بالماء جيداً يضاف الخل ويقلب المزيج ثم تضاف بقية الخامات عدا حمض الخليك . ويوضع المزيج على اللهب ويقلب أثناء التسخين الهادئ حتى يكثف القوام ، وحينئذ يضاف حمض الخليك ويستمر فى التقليب

حتى تأخذ العجينة قوامها المألوف ، ويستبعد اللهب وتترك المستردة لتبرد وتعبأ .

الكارى :

يضاف الخل إلى بعض التوابل لعمل الكارى الفاتح للشهية . فيخلط ١٢٥ جراماً شطة جافة مطحونة مع ٨٥ جراماً كركم ناعم مع عشرة جرامات فلفل أسود مطحون مع ستة جرامات مخلوط بهارات ، ويضاف للمخلوط ٢٥٠ سنتيمتراً مكعباً خل ، ويغلى المزيج على اللهب مع مراعاة استمرار التقليب ، ثم يصفى الكارى ويعبأ فى زجاجات .