

## صناعة الخل

من المعروف أن التغيرات التي تحدث في عصائر الفاكهة على درجة حرارة الجو العادية تؤدي الى حدوث تخمرات كحولية بواسطة الخمائر وانتاج كحول ايثايل الذي 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 التخمير الكحولي 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 مشتقة من الكلمة الفرنسية Vinaigra النبيذ الحمضى Soure wine .

تبعا للمواصفات القياسية المصرية يجب ان يكون الخل ناتجا من عملية التخمير الكحولي الخلى والا تقل نسبة حامض الخليك فيه عن ٦ جرام فى كل ١٠٠ سم ٢ على درجة حرارة ٢٠م ولا تزيد نسبة الكحول على ٥٪ وان تتوفر 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 ٦٠م 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 - الفراولة .
- ٢ - الناتج من استخدام مواد نشوية مثل البطاطس - البطاطا بعد تحويل النشا الى سكريات قابلة للتخمر .
- ٣ - الناتج من الحبوب المنبته مثل الشعير - القمح - الفره .
- ٤ - الناتج من محلول السكريات مثل المولاس - عسل النحل .
- ٥ - الناتج من الكحول المتحصل عليه من المخلفات الكحولية ( صناعة البيرة ) أو من صناعة الخميرة .

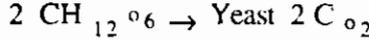
وعموما يمكن استخدام اى مادة تحتوى على سكريات قابلة للتخمر او كحول لانتاج الخل بشرط عدم وجود ما يمنع استخدامها فى الغذاء ويشترق اسم الخل من اسم المادة التى تستخدم فى تصنيعة فمثلا خل التفاح يصنع من عصير التفاح وخل العنب أو خل النبيذ يستخدم فى تصنيعه عصير العنب او النبيذ وخل السكر يصنع من محاليل سكرية او 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 ويتم 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 بكفاءتها فى تحويل السكر الى كحول وسهولة الترسيب بعد عملية التخمر وانتاج سائل متخمّر نو طعم ومظهر طبيعى ويمكن تمثيل التفاعل فى هذه المرحلة تبعا للمعادلات الاتية :



Sugar → carbon dioxide + Ethyl alcohol

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 ٢ - ٦ ايام والظروف السائدة خلال هذه الخطوة لا تساعد على وجود ميكروبات غريبة أو غير مرغوبة اما الخطوة الثانية فهي بطيئة مقارنة بالاولى وتستغرق من ٢ - ٣ أسابيع وتصيح هناك خطورة من التلوث ببكتريا الخل Wine flowers وبكتريا حامض اللاكتيك الامر الذى يؤدى الى ابطاء عملية التخمير 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 سالبة لصبغة جرام وتحمل الحموضة العالية ولكن بنسبة اقل من بكتريا حامض اللاكتيك ويتبع هذا الجنس انواع كثيرة منها

A. aceti

A. xylinum

A. tancens

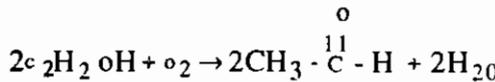
A. melanogenum

A. roseum

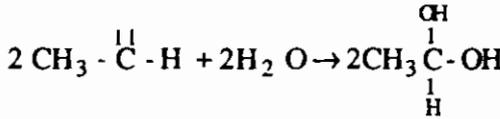
A. oxydans

A. suboxydans

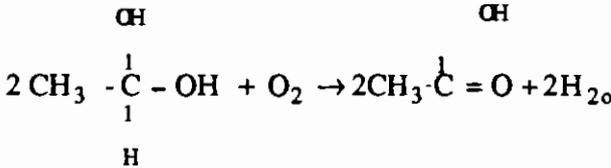
والثلاث أنواع الاولى لها المقدرة على اكسدة حامض الخليك الناتج من اكسدة الكحول الى ثانى اكسيد الكربون وماء وعلى ذلك فتعتبر انواع غير مرغوبة فى صناعة الخل حيث ان زيادة عددها فى الخل بالنسبة للانواع الاخرى يؤدى الى هدم الخل المتكون وتكون اغشية من السليلوز النقى وتظهر هذه الاغشية كرواسب او اغشية لحمية .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



Ethyl alcohol + oxygen → Acetaldehyde



Acetaldehyde + → Hydrated acetaldehyde



Hydrates acetaldehyde + → Acetic acid

المرحلة فى المعادلات الاتية :

من المعادلات السابقة يلاحظ تكوين مركبات وسيطة فى عملية تحويل السكريات المختزلة فى عصير الفاكهة الى حامض الخليك ومنها مركب الاسيتالدهيد ويعمل الاكسجين كحامل للايدروجين فى تحويل الكحول إلى الاسيتالدهيد وبالتالي تحويل الاسيتالدهيد الى 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 اكسسته الى ثانى اكسيد الكربون وماء او استخدامه بواسطة الخميرة او بكتريا الخل كمصدر للطاقة وقد يتبقى جزء من السكر لا يتم تحويله الى كحول او كل هذه الامور أو بعضها تؤدي فى النهاية الى نقص الكمية المعروض 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 التخمير الكحولى حيث يعتبر التخمير الكحولى الخطوة الاولى فى انتاج الخل مثل عصائر ( التفاح والعب و الكمشى 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 والنيبيذ فى فرنسا واطاليا واسبانيا والتفاح فى امريكا اما فى جمهورية مصر العربية فيستخدم المولاس وهو احد النواتج الثانوية المتخلفة من صناعة السكر من قصب السكر وللحصول على اعلى جودة من الخل الناتج لابد من استخدام مواد نظيفة وسليمة وناضجة وبالنسبة للنيبيذ 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 وبالتالي لا بد من اجراء عمليات تجهيز للمواد المستخدمة وتختلف هذه العمليات من مادة الى اخرى وفيما يلى موجز عن تلك العمليات التى تجرى على المواد الخام بهدف انتاج الخل .

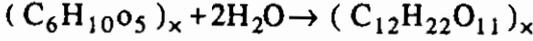
١ - الفواكة العصيرية : مثل التفاح والعنب والبرتقال يتم هرسها والضغط عليها للحصول على العصير ثم يجرى تصفية العصير للتخلص من الشوائب العالقة به وفى حالة البرتقال قد يحتوى على كمية من الزيت عند استخدام الضغط للحصول عليه لذلك لا بد من التخلص منه عن طريق اجراء عملية طرد مركزى لفصل الزيت ويؤخذ بعد ذلك العصير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

٢ - الفواكه اللحمية : مثل الكمثرى والمشمش والخوخ والموز الناضج يتم هرسها وتضاف كمية من الانزيمات المحللة 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 الجلته لازابة النشا ثم تبريد

المخلوط الى درجة حرارة ٦٠م في حالة استخدام المولت لاتعام عملية التحليل المائي حيث يتحول النشا ال مالتوز تبعا للمعادلة التالية .



٥ - غسل النحل يمكن استخدام غسل النحل المنخفض في درجة جودته بعد اجراء عملية تخفيف بالماء لخفض تركيز السكر الى ١٥٪ ثم تضاف اليه الخميرة لاتعام عملية التخمير .

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

### تحضير البادئ :

يجب ان تكون المزرعة المستخدمة قادرة على انتاج وتحمل تركيزات مرتفعة من الكحول في بيئة التخمر وذات صفات ثابتة والنوع الشائع استخدامه هو *Saccharomyces cerevisiae* ولتحضير البادئ تلقح انبوية اختبار تحتوى على ١٠ سم من المولت المعقم من المزرعة النقية للخميرة والمحفوظة على آجار المولت المائل وبعد التحضين لفترة مناسبة على درجة حرارة ٢٥ - ٢٠م تستخدم الانبوية لتلقيح ٢٠٠سم ٢ ومنها الى ٤ لتر من الماش المعقم وذلك داخل المعمل ثم يلي اكتار 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 في المرحلة الاخيرة Dona هذا مع مراعاة ظروف التهوية عند اعداد البادئ .

### عملية التخمر الكحولى :

تبدأ صناعة الخل باتعام 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 لاتعام عملية التخمر الكحولى ويضاف الى بيئة التخمر المغذيات اللازمة

لنشاط الخميرة المستخدمة مثل النيتروجين او الفوسفور مع ضبط درجة حموضة المحلول الى 4-8 حيث عند هذه الدرجة يحدث تثبيط لنشاط انواع كثيرة من البكتريا غير المرغوبه ، ويلاحظ توافر كميات كبيرة من الاكسجين فى المراحل الاولى من التخمير لتشجيع اكنار الخلايا ثم تمنع التهوية بعد ذلك بالاضافة الى ما سبق لا بد من ضبط درجة حرارة التخمير فى حدود ٢٢ - ٢٧ م ويحدث اثناء التخمير زيادة فى درجة الحرارة لذلك تستخدم ملفات للتبريد او يرش الماء على السطح الخارجى لصهريج التخمير حتى يحافظ على درجة الحرارة عند الحد المرغوب بحيث لا ترتفع الى ٣٠ م لمنع تبخر الكحول ولتجنب التأثير 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 ١٢ درجة مئوية هذا وتستمر عملية التخمير حتى يتم تخمير كل السكر فى المحلول وتحويله الى كحول .

### اضافة ثانى اكسيد الكبريت .

دلت التجارب التى اجريت فى هذا المجال على ان عملية التخمير الكحولى لانتاج الخل غير كافية ويرجع ذلك لانخفاض كمية الكحول الناتجة ويكون التخمير غير كامل وقد امكن التغلب على ذلك عن طريق اضافة كمية من ثانى اكسيد الكبريت او احد املاحه قبل عملية التخمير حيث يساعد على اتمام عملية التخمير بصورة جيدة مع زيادة كمية الكحول وقد ادى هذا الى حدوث زيادة مقدارها ١٨٪ 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 المرغوبه . وبعد اضافة ثانى اكسيد الكبريت او احد املاحه يترك العصير او الفاكهة المهشمة لمدة ساعتين قبل اضافة باقى الخميرة حيث ان هذه الفترة تسمح بقتل Paralze molds والخمائر المتوحشة والبكتريا الضاره .

### الشروط الصحية :

لا بد ان يكون صهريج التخمير نظيفا قبل تبعته بالعصير او اى سائل للتخمير لتصنيع الخل بالاضافة الى غسيلة باى محلول من املاح الصوديوم أو الكبريت للقضاء على جراثيم الفطر وبكتريا الخل والميكروبات الاخرى غير المرغوبه مع مراعاة تنظيف جميع الاجهزة قبل الاستخدام وفى نهاية الاستخدام .

## فصل السائل المتخمّر :

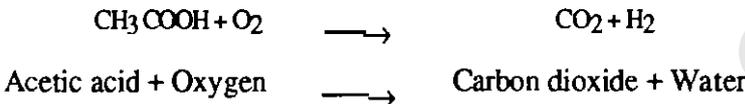
بعد اتمام عملية التخمير وتحويل السكر الى كحول بواسطة الخميرة فى ظروف لا هوائية يحدث ترسيب للخميرة فى قاع الصهريج بالجاذبية الارضية ولا بد من فصلها بقدر الامكان لان هذا الراسب يتعرض للتحلل مؤديا الى انتاج رائحة غير مرغوبة وظهور بكتريا اللاكتيك التى تتداخل مع تكوين حامض الخليك او الاكسدة الخليكية . وعملية فصل السائل المتخمّر من الراسب تعرف باسم Racking ويتم عن طريق سحب المحلول بواسطة السيْفون 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 المتخمّر :

تلجأ كثير من مصانع الخل الى تخزين العصير المتخمّر فى الصهريج مما يؤدى إلى تعرضة للهواء وهذا يساعد على نمو الميكورما 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 المتخمّر مدة من الزمن لا بد ان يتم التخزين عن طريق ملاء الصهريج واغلاقه جيدا لمنع وصول الهواء وبالتالي منع نمو الميكورما او تحميض المحلول عن طريق اضافة خل للوصول الى تركيز ٨٪ حامض خليك على الاقل بالمحلول .

## عملية الاكسدة الخليكية :

تبدء عملية الاكسدة الخليكية بعد الانتهاء من مرحلة التخمير الكحولى حيث يضاف بايٍ 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 تون تاكسد 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 تبعاً للمعادلة التالية :



ويجب ان يتم تحميض المحلول الكحولى لجعل البيئة غير ملائمة للانواع غير المرغوبة من البكتريا وملائمة فى نفس الوقت لنشاط بكتريا حامض الخليك ويتم 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 ثاني اكسيد الكربون وماء وبالتالي يفقد الحامض الناتج .

## طرق الصناعة :

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

- ١ - في حالة الطرق البطيئة نجد ان السائل الكحولي لا يتحرك اثناء التحول الى خل في حين في الطريقة السريعة يلاحظ ان السائل الكحولي دائم الحركة .
- ٢ - في حالة الطرق البطيئة يتم الاستفادة من عصائر الفواكه المتخمرة او محاليل الموات بهدف انتاج الخل بعكس الحال في الطرق السريعة يتم استخدام المحاليل الكحولية لانتاج الخل .
- ٣ - في حالة عصير الفواكه او مستخلصات الموات المستخدمة نجدها تمد بكتريا حامض الخليك بما تحتاجه من مواد غذائية ولكن في 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 الاتي :

- ١ - الطريقة المنزلية ويطلق عليها اسم Let-alone وفيها يترك عصير الفواكه (التفاح) ليتم فيه التخمر الكحولي والخليكي ذاتيا اعتمادا على الخميرة وبكتريا حامض الخليك الموجودة طبيعيا في العصير حيث تترك البراميل مملوءة 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 التي تنمو على سطح السائل وللأسف نجد ان الناتج يكون قليلا بالنسبة لكمية الكحول المتكونة بواسطة الخميرة وذلك لغياب الاصناف او الانواع النشطة والتي لها المقدرة على الانتاج من بكتريا الخل وكذلك لأكسدة حامض الخليك بواسطة الخل او بسبب نمو انواع من الخمائر والفطريات على السطح التي تعمل على هلاك الكحول والحامض او وجود بعض البكتريا غير المناسبة في السائل التي تعطى طعم غير مرغوب وعموما نجد ان الناتج قليل وليس على درجة عالية من الجودة .

- ٢ - الطريقة الفرنسية ويطلق عليها اسم Orleans وتستخدم في البلاد الاوربية وهي عبارة عن طريقة مستمرة على الرغم من اجرائها في 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 يملا حوالى  $\frac{1}{3}$  الى  $\frac{1}{4}$  البراميل بخل جيد غير مبستر حيث يعتبر كبدئى ويساعد فى نفس الوقت على تواجد الحموضة المطلوبة لمنع نمو الاحياء الدقيقة الاخرى غير المرغوية 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 ماثلة 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 وبالتالي 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 مملواً برقائق خشبية ( نشارة ) او قوالح ذرة أو فحم او اى مواد مشابهة تعطى مساحه كبير لحمل بكتريا حامض الخليك على اسطحها وفى نفس الوقت لا تنقل مواد غير مرغويه للخل الناتج ، وتساعد هذه الرقائق على زيادة السطح المعرض والذي يغطى بأم الخل حيث عند مرور رذاذ السائل الكحولى من الجزء العلوى

فوق طبقات الرقائق الخشبية المتراسة 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 اصفر الاجزاء ويتجمع فيه الخل ثم يعاد دورانه الى اعلى بواسطة طلبمبات وبذلك يزداد تركيز حامض الخليك بعد عدة دورات فى الصهريج ، ويدخل الهواء عادة من خلال القاع الكاذب وبسبب الدفع 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 ثقب 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 تحويله الى خل .

٣ - طريقة المولدات المغمورة : Dipping generators ويتركب الجهاز من صهريج بداخله قفص معبأ برفائق 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 الاكسدة 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

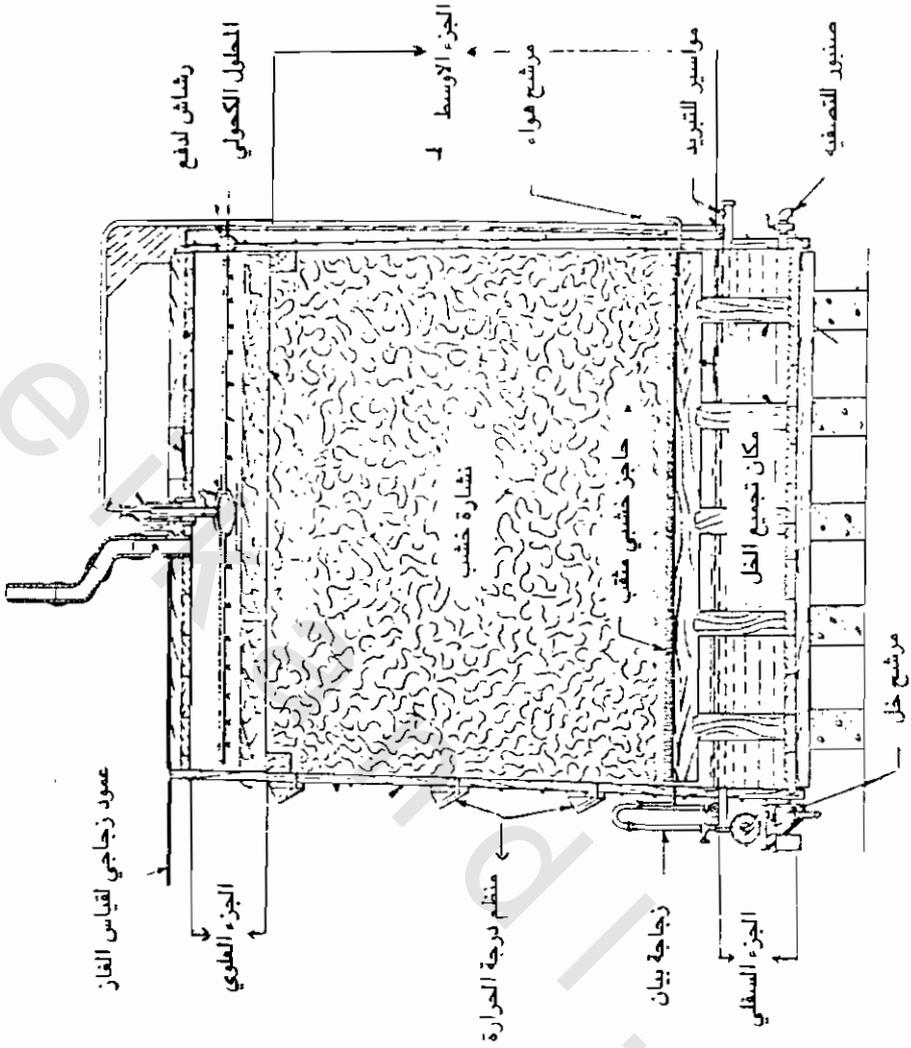
ثابت غير متحرك (٤) ويتصل انبوية الهواء (٥) بالمقلب داخل الخزان بالقرب من قمته وتتفرع الانبوية الى فرعين خارج الخزان ويتصل احد الفرعين بجهاز قياس سرعة الدوران (٦) والذي يقيس كمية الهواء الداخلة فى اى وقت اما الفرع الاخر للانبوية فانه يتصل باسطوانه المتكثف (٧) المتصل بانبوية هواء العادم (٨) وتركب لوحة التثبيت (٩) على المحيط الداخلى للخزان والتي 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 الطلمبة بمنظم (١٤) للتحكم فى درجة التخمر وتعمل طلمبة التغذية (١٥) على دفع مخلوط التخمر خلال ماسورة التغذية ويعمل صمام التغذية على دفع السائل المتخمر وانسيابه مباشرة خلال المقلب ، وتعمل طلمبة الطرد (١٦) على تفريغ نصف محتويات الخزان بعد اكتمال بورة التخمر ، ويوجد بمركز قمة الخزان وحده لمنع تكوين الرغاوى (١٧) تعمل على التخلص من ومنع تكوين الرغاوى وتكسيورها اول بلؤل 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 المواد .

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

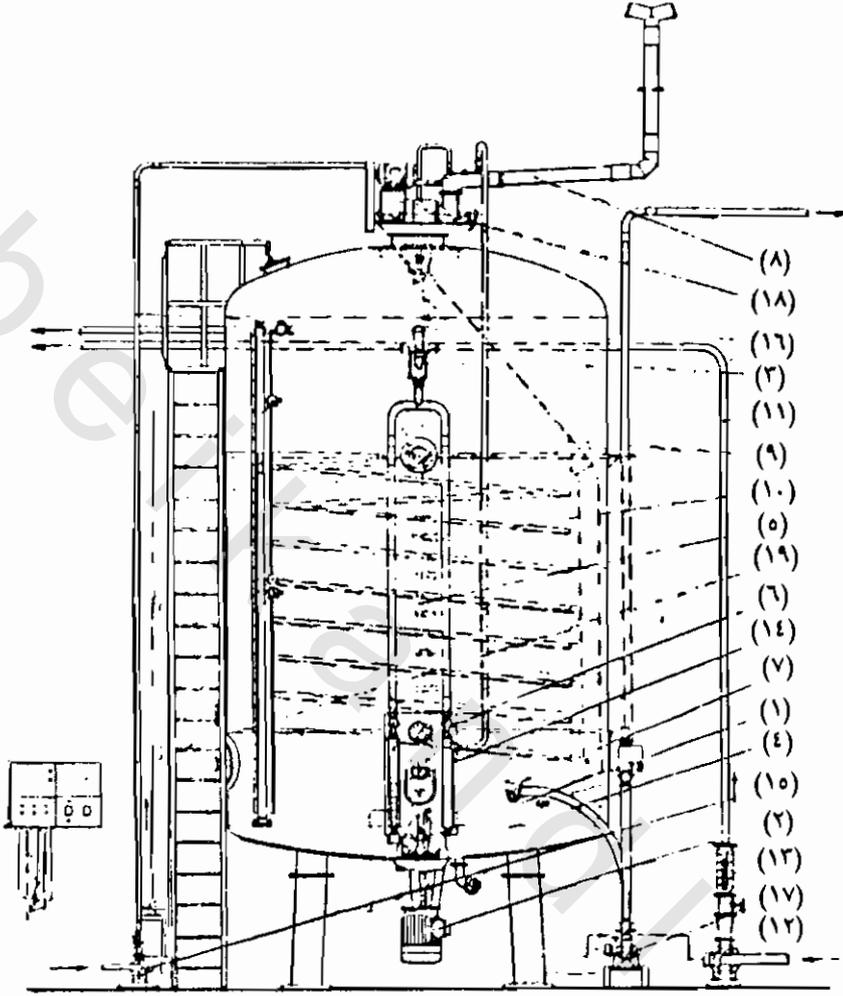
### ترويق وترشيح الخل :

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 :-

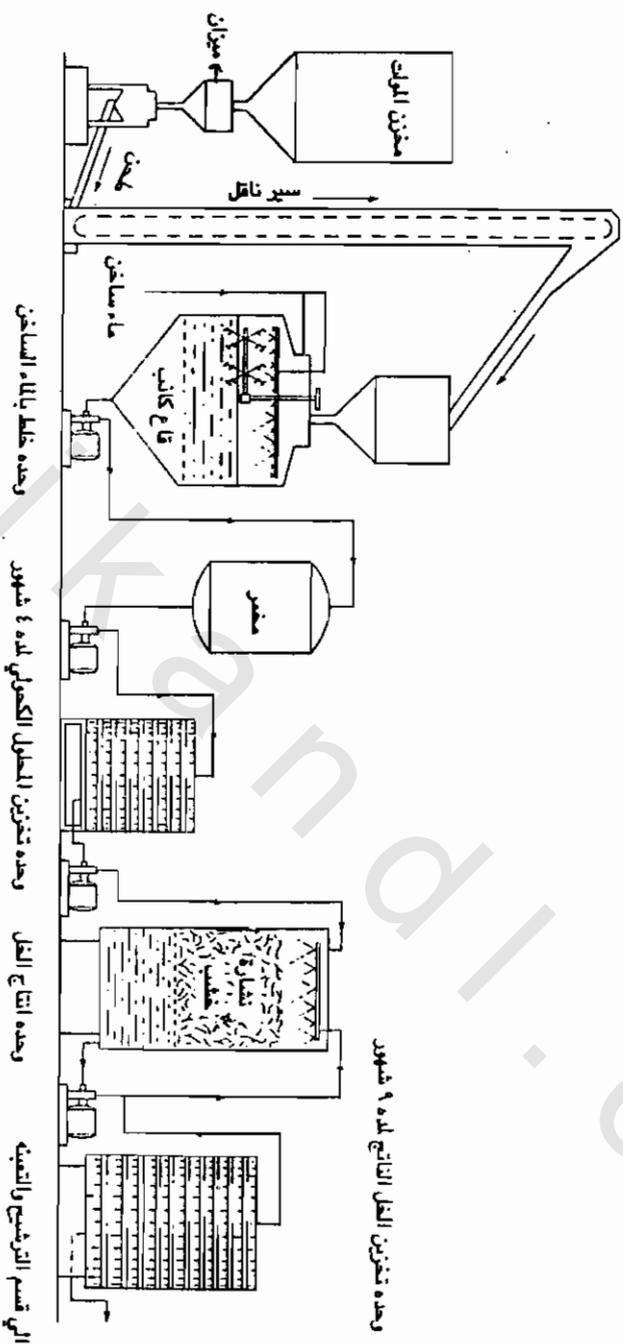
Isinglas fish glue	غراء السمك
Casein	الكازين
Gelatin and Tannin	جيلاتين والتانين
High grade bentonite clay	تراب البنتونيت



شكل (٤٢) جهاز انتاج الخل باستخدام طريقة المولد



شكل (٤٣) جهاز انتاج الحبل باستخدام بالطريقة المعسورة



شكل (44) مراحل إنتاج الخل باستخدام مرثب التخمير كسادة خام

ويستخدم تراب البنتونيت عن طريق نغعه لمدة أيام في الماء او خل ثم يرج هذا المحلول للحصول على محلول يحتوي على ٥٪ من الطين ولاجراء عملية الترويق للخل يضاف حوالى ١٥ 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 في ماء محمض بحامض نيتريك بكمية مكافئة لوزن الغراء وهو يعتبر مادة قوية ونشطة للترويق وعند الاستخدام يضاف من المحلول الناتج الى الخل مع الرج ويفلق البرميل لمدة ٧ - ١٠ يوم وبعد ذلك يسحب الخل الرائق .

وفي حالة استخدام الكازين الذى يعتبر مادة ممتازة للترويق ويبيع على اساس كازين ذائب في الماء او على صورة كازينات صوديوم وينوب بسهولة في الماء الدافئ ويضاف الى الخل مع الرج ويترك لترسيب المواد العالقة لمدة اسبوع ثم يفلق البرميل وبعد ذلك يسحب الخل الرائق.

ويمكن استخدام مخلوط من الجيلاتين مع التانين حيث يذاب التانين أولاً في الخل ويخلط مباشرة معه اما الجيلاتين يذاب في 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 للتسيب لمدة ٥ - ٧ يوم ثم يسحب الخل الرائق اما بالنسبة 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 البسترة على درجة حرارة ١٤٠ف لمدة ٢-٥ ثوانى ويمكن اتمام عملية البسترة للخل المعبأ في العبوات عن طريق غمر العبوة في ماء ساخن على درجة حرارة ١٤٠ف أو اجراء بسترة سريعة عن طريق تسخين العبوات المملوءة .

### تعبئة الخل :

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

ما يسوق في 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 - ١٥٠ جزء/ مليون من ثانى اكسيد الكبريت او اى كميته من املاحه 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 الايثانيل مع حامض الخليك وانتاج خلات الايثانيل طبقا لهذه المعادلة .



وفى حالة الطريقة البطيئة يحدث التعتيق كما سبق ويصبح الخل جاهز للاستعمال بمجرد الانتهاء من انتاج الخل ويفضل اجراء هذه العملية فى اوعية خشبية تملأ 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 التالية :

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

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

حيث أن

$$c = \text{النسبة المئوية للحمض المطلوبة} .$$

$$a = \text{النسبة المئوية الموجودة في الخل العالي الحموضة} .$$

$$b = \text{النسبة المئوية الموجودة في الخل المنخفض الحموضة}$$

$$\bar{a} = \text{عدد الجالونات المطلوبة من الخل في الخلطة } a$$

$$\bar{b} = \text{عدد الجالونات المطلوبة من الخل في الخلطة } b$$

مثال

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

الحل

$$(3 - 4) = 1 \text{ جالون من الخل يتركز } 6\%$$

$$(4 - 6) = 2 \text{ جالون من الخل يتركز } 3\%$$

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

### عيوب الخل

يتعرض الخل عند انتاجه لكثير من العيوب والامراض التي تؤثر على جودته وبالتالي تسويقها لدى المستهلك ويمكن توضيح عيوب الخل فيما يلي :

#### ١ - العيوب الناجمة عن آثار المعادن Vinegar haze

يؤدي وجود آثار من الحديد في العصير او الخل الناتج بسبب تأثير الالات المستخدمة الى حدوث تعكير في الخل الناتج وتتكون هذه العكارة عند حدوث اكسدة لايون الحديدوز الى ايون حديديك حيث يتفاعل الاخير مع التانين أو الفوسفات واحيانا مع البروتينات مكونا راسب يؤدي الى حدوث تعكير في الخل مع تغير في 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 الناجمة عن الحشرات وهذه تشمل على :

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

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

سمكة الخل *Vinegar eel* وتنمو سمكة الخل بسبب نمو ميكروب *Anguillula aceti* وهي عبارة عن ديدان النيما تودا وهي صغيرة جدا ويمكن رؤيتها بصعوبة بالعين المجردة ، وهذه الديدان تهاجم غشاء بكتريا الخل وتتواجد في حالة الانتاج بالطرق البطيئة وتتداخل في عملية انتاج الخل وتعطى خل رديء الجودة وهي ضارة بالنسبة للانسان حتى مجرد وجودها سواء حية او ميتة يعتبر غير مرغوب من الناحية النفسية للانسان ، ومن الممكن ان يتواجد هذا الميكروب في مرحلة التخمر الكحولى قبل عملية انتاج الخل وذلك بسبب استخدام قواكه او عصائر فاسدة وهو ميكروب هوائى حتما ويبدأ في النمو في البراميل او المولدات ويمكن التخلص منه عن طريق البسترة على درجة حرارة ١٢٠ف ويزال بسهولة بالترشيح .

## ٢ - الامراض

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

I - اجناس *Lactobacilleus and leuconostoc* الموجودة في عصير الفواكه مسنولة عن الطعم غير المرغوب في الخل الناتج مع الخمائر في مرحلة التخمر الكحولى ايضا ان بكتريا حامض البيوتريك من الممكن ان تنتج أحماض غير مرغوبه ويمكن منع هذه التغيرات عن طريق اضافة ثاني اكسيد الكبريت او احد املاحه 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 مما يؤدى الى البطء فى عملية انتاج الخل كما تساعد على تحويل الكحول الى ثانى اكسيد الكربون وماء وبالتالي الاقلال من الخل الناتج ، وللتغلب على ذلك يراعى تنظيف الاجهزة باستمرار .

III - نمو الميكودرما Wine Flower وهى عبارة 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 وتحداث تغير فى الطعم ومحتوى الكحول ويمكن منع نموها من طريق اضافة ١ جزء خل الى ٢ جزء كحول أو حفظ المحلول الكحولى فى اوعية مغلقة جيداً .