انتاج الاحماض العضوية

صناعة الخل

تعد صناعة الخل قديمة جدا أكثرمن 500 سنة قبل الميلاد وقد تم اكتشافها مصادفة عندما لوحظ تكون طعم ،حامض ورائحة نافذة عند تعرض النبيذ أو البيرة للهواء نتج عنه تحول البيرة والنبيذ إلى حمض الخليك بواسطة البكتريا.

وعليه فإنه يمكن تعريف الخل على أنه المادة الناتجة من عملية التخمرالثنائي للمواد الأولية المناسبة المحتواة على النشأ أوالسكرأوكلاهما, حيث تتم في المرحلة الأولى من التخمر إنتاج الكحول بواسطة الخميرة والتي غالباً ما تتبع الجنس Saccharomyces والتي تعمل على تحول السكريات إلى كحول,بينما يتم في المرحلة الثانية من التخمر أكسدة الكحول بواسطة بكتريا حمض الخليك وذلك تحت الظروف الهوائية إلى حمض الخليك والذي تتراوح نسبته في الخل عادة بين 5-8% و يستخدم الخل بشكل واسع في مجال الصناعات الغذائية لإكساب بعض المنتجات مذاق خاص مرغوب فيه ,كما يمكن استخدامه في عملية التصنيع الغذائي كأحد مكونات صناعة الكاتشب , هذا وبالإضافة إلى استخداماته في الكثير من الاغراض الطبية.

أنواع الخل:

تم تقسيم الخل المنتج إلى عدة أقسام وذلك تبعا للمادة الاولية المستخدمة في التصنيع:

1- **خل الفاكهة :** وهو الخل الناتج من استخدام عصائر الفاكهة مثل عصير العنب والبرتقال والفراولة....الخ.

2-**الخل الناتج من استخدام مواد نشويةٌ :** مثل البطاطا أو الخضر النشوية بشكل عام وفي هذه الحالة يجب تحلل النشويات الى سكريات قابلة للتخمر.

3-**خل المولت :** وهو الخل الناتج من استخدام منقوع الشعير المستنبت أو القمح أو الذرة أو غيرهما.

4-**الخل الناتج من المحاليل السكرية :** مثل المولاس وعسل النحل.

5- الخل المقطر : وهو الخل الناتج من استخدام الكحول المتحصل عليه من المخلفات الكحولية (صناعة البيرة)أو من صناعة الخميرة. وبشكل عام ممكن إنتاج الخل من أي مادة تحتوي على كميات كافية من السكريات القابلة للتخمر أو الكحول بشرط عدم وجود مايمنع استخدامها في الغذاء.

الاحياء المجهرية التي تدخل في صناعة الخل :

1- الخميرة Saccharomyces

2- بكتريا حمض الخل Acetobacter

بكتريا حمض الخل: Acetobacter

هي بكتريا عصوية سالبة لجرام توجد غالباً على شكل خليةٌ واحدة أو ضمن أزواج , وهي هوائية اجبارية لذلك تشكل أغشية على أسطح خزانات التخمر .وهي غير قادرة على تكوين جراثيم مما يُمكننا من القضاء عليها بالبسترة , وتمتاز هذه البكتريا بتحملها للحموضة العالية ولكن بنسبة أقل من بكتريا حمض اللاكتيك .وتتراوح درجة الحرارة المثلى لنموها ولإنتاج كمية جيدة من الحمض بين 26- 31 م°

أهم الصفات الواجب توافرها في بكتريا حمض الخليك:

1- أن تكون قادرة على إنتاج حمض الخليكٌ بالكميات والسرعة المناسبين دون أكسدة الحمض الناتج.

2- أن تتحمل تركيزات عالية نسبيا من الكحول.

3- أن لا تكون مواد لزجة منعا لانسداد فتحات جهاز التخمر.

علما بأن بعض السلالات من بكتريا حمض الخليك تتميز بمقدرتها على أكسدة حمض الخليك الناتج إلى ثاني اوكسيد الكاربون وماء , أي أنها قادرة على إحداث الأكسدة الكاملة , ومن أهم هذه الأنواع ذات القدرة على إحداث الأكسدة الكاملة:

1-*Acetobacter aceti* 2- *Acetobacter xylinum* 3- *Acetobacter lancens*

حيث ان زيادة عدد نوع منها في الخل بالنسبة للأنواع الأخرى سابقة الذكريعتبر غير مرغوب في صناعة الخل لان ذلك يؤدي إلى أكسدة الخل الناتج وتكوين أغشية من السيليلوز النقي والتي تظهر كرواسب أو اغشية.

مراحل إنتاج الخل:

يعتمد إنتاج الخل على حدوث نوعين من التفاعلات , الأول هو تفاعل التخمر والذي يعتمد على الخمائر أما الثاني فهو تفاعل الأكسدة والذي يعتمد على بكتريا حمض الخليك.

وبالتالي ممكن تقسيم عملية إنتاج الخل إلى مرحلتين أساسياتين هما:

١- المرحلة الأولى : يتم هذه المرحلة تحول السكر إلى كحول وحسب المعادلة الاتية:

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

Glucose or Fructose (Fermentable sugar) — Anaerobic Conditions — Ethyl alcohol — Carbon dioxide

ويتم ذلك عن طريق التخمر الذي تحدثه الخميرة من جنس Saccharomyces تحت الظروف اللاهوائية و يتوقف اختيار النوع التابع للجنس السابق على نوع المادة الاولية المستخدمة في العملية التصنيعية , فعلى سبيل المثال ممكن استخدام النوع *Saccharomyces cervisiae* عند استخدام الحبوب كمادة أولية , كما ممكن استخدام النوع *Saccharomyces moli* عند استخدام عصير التفاح.

وعلى أية حال فإن هذه الأنواع السابقة تمتاز بكفاءتها العالية في تحول السكر إلى كحول كما أنها سهلة الترسيب بعد إتمام عملية التخمير مما يسهل عملية فصلها واستنادا إلى سرعة التخمر ممكن تقسيم المرحلة السابقة إلى خطوتين اساسيتين:

الخطوة الأولى : وتكون سريعة جدا وتستغرق من 3 -6 ايام حيث يتم خلالها تحول معظم المادة السكرية إلى كحول وثاني اوكسيد الكربون , وتمتازبأن الظروف المرافقة لعملية التحول آنفة الذكر لا تساعد على حدوث تلوث بكائنات حية دقيقة غير مرغوب فيها.

الخطوة الثانية : تمتاز ببطئها مقارنة بالخطوة الأولى حيث تستغرق مدة زمنية تتراوح من 2 -3 اسابيع مما يزيد من خطورة حدوث تلوث ببعض الكائنات الحية الدقيقة مثل بكتريا حمض اللبن الأمر الذي ادى إلى تباطؤ عملية التخمر , وبالتالي يجب اتخاذ التدابير الضرور ة لمنع حدوث التلوث مثل تهوية المحلول وتقوية الخميرة وزيادة درجة الحرارة وخاصة في الأشهر الباردة.

2- المرحلة الثانية : تمتاز هذه المرحلة بأنها تتم تحت الظروف الهوائية و تتم فيها أكسدة الكحول الناتج من العملية السابقة إلى حمض خليك بواسطة بكتريا حمض الخليك، وحسب المعادلة الاتية:

$$C_2H_5OH + O_2 \xrightarrow{\text{Acetic acid bacteria, Aerobic dark conditions}} CH_3COOH + H_2O$$

Ethyl alcohol Oxygen Acetic acid Water

وكما ذكرنا سابقا يجب اختيار الأنواع التي تمتاز بمقدرتها على أكسدة الكحول إلى حمض الخليك فقط واستبعاد الأنواع التي تمتاز بمقدرتها على إحداث الأكسدة الكاملة حيث أن وجودها يؤدي إلى نقص كميةٌ الخل المفترض الحصول عليها من الناحية النظرية.

طرق تصنيع الخلMethods of manufacture :

يتم تقسيم الطرق المتبعة لتصنيع الخل إلى طرق بطيئة وأخرى سريعة والتي سيتم شرح كل منها .

أولا :الطرق البطيئة Slow methods

الملامح العامة لهذه الطرق:

1- السائل الكحولي لا يتحرك أثناء تحوله إلى خل.
2- يتم في هذه الطريقة استخدام عصائر الفواكه المتخمرة أو محاليل المولت لإنتاج الخل .
3- لايتم في هذه الطرق إضافة مواد مؤذية للبكتريا حيث أن عصير الفواكه أو مستخلص المولت المستخدمة قادرة على إمداد البكتريا بما تحتاجه من مواد غذائية.

وتتضمن الطرق البطيئة مايلي:

1 - طريقة Let- alone :

تعتمد هذه الطريقة على إحداث عملية التخمر والأكسدة ذاتياً وذلك بالاعتماد على الخميرة وبكتريا حمض الخل الموجودة بشكل طبيعي في عصير الفواكه , حيث تترك البراميل الحاوية على العصير مملوءة جزئياً مع ترك السدادة مفتوحة حتى يتحول العصير إلى خل و يتكون على السطح كغشاء أم الخل mother of vinegar الناتج عن بكتريا حمض الخل.

و هذه الطريقة غير اقتصادية حيث أن الخل الناتج يكون قليل بالنسبة لكمية الكحول المنتجة بواسطة الخميرة و يمكن إرجاء هذا الأمر إلى السببين التاليين:

أ – غياب الأنواع النشطة من بكتريا حمض الخليك والتي تمتاز بمقدرتها على الإنتاج العالي لأن هذه الطر يقة تعتمد على التواجد الطبيعي لبكتريا حمض الخليك وليس على السلالات المنتخبة.

ب- أكسدة حمض الخليك الناتج بواسطة بكتريا حمض الخليك أو بسبب نمو بعض أنواع من الخمائر والفطريات على السطح والتي تؤدي إلى انخفاض كمية حمض الخل الناتج.

2- طريقة Oreleans أو الطريقة الفرنسيةٌ:

تمتاز هذه الطريقة باعتبارها طريقة مستمرة على الرغم من إجرائها ضمن براميل وتتلخص هذه الطريقة باستخدام السائل الكحول الناتج من عملية التخمر الكحولي والذي يوضع داخل براميل خشبية سعتها 200 لتر تملأ إلى ثلاثة أرباعها ويتم وضع هذه البراميل بشكل أفقي بغرض زيادة السطح المعرض ثم يضاف للسائل الكحولي كمية من الخل الطازج والذي يعتبر كبادئ كما أن هذا الخل يساعد على تواجد الحموضة المطلوبة والتي تمنع نمو الأحياء الدقيقة غير المرغوبة , ثم يُترك المحلول للتخمر لمدة خمسة أسابيع، وقبل أن تقوم البكتريا بأكسدة كامل السائل الكحول يُسحب منه أسبوعيا نحو 10- 14 لتر من فتحة متوضعة في أسفل البرميل و ويوضع بدلا منها سائل كحول جديد وهكذا.

و يجب مراعاة عدم تخريب غشاء أم الخل الموجود على سطح السائل عند إضافة السائل الكحول الجديد لذلك يتم إضافة الكمية الجديدة من السائل الكحولي بواسطة قمع في أعلى البرميل بحيث

يصل امتداد أنبوبة القمع إلى ماتحت سطح الغشاء, كما يتم تزويد البراميل بفتحات مغطاة بسلك معدني لمنع دخول الحشرات ولتسهيل تبادل الهواء اللازم لعملية الأكسدة.

وبشكل عام تمتاز هذه الطريقة بإنتاج خل جديد النكهة حيث يجري تعتيق الخل أثناء إنتاجه أيضاً

3- الطر يقة الفرنسية المعدلة Modified French process :

تم ابتكار هذه الطريقة من أجل التغلب على أهم مشاكل الخل بالطريقة السابقة والتي تتمثل في حدوث انخفاض في نشاط بكتريا أم الخل عند كل إضافة للمحلول الكحول الجديد وذلك عن طريق عمل إطارداخل من سدابات خشبية (قاع كاذب) يعمل كحامل لغشاء أم الخل , كما يمكن التغلب على هذه المشكلة بإضافة المحلول الكحول الجديد بواسطة قمع يصل امتداده لأسفل غشاء أم الخل كما سبق ذكر ذلك, ثم تتم عملية إنتاج الخل بشكل مماثل للطريقة السابقة.

ثانيا : الطرق السريعة Quick methods :

تعتمد هذه الطرق على مبدأ أن زيادة السطح المعرض للهواء تؤدي إلى زيادة كمية الخل الناتجة , وبالتالي يمكن تلخيص الملامح العامة لهذه الطرق في النقاط التالية:

1- السائل الكحولي المستخدم في إنتاج الخل دائم الحركة.

2- يتم في هذه الطرق استخدام المحاليل الكحولية لإنتاج الخل .

3- عند استخدام الطرق السريعة لا بد من إضافة مواد مغذية للبكتريا مثل اليوريا والأسبارجين والجلوكوز...

هذا وتتضمن الطرق السريعة مايلي:

1- الطريقة الألمانيةٌ أو طريقة شويتزنباخ Schutzenbach :

تعتبر من أقدم الطرق السريعة و تعتمد هذه الطريقة على استخدام المولدات وهو عبارة عن خزانات خشبية ذات أحجام مختلفة توضع بشكل عمودي , وقد تم تقسيم هذه الخزانات من الداخل إلى ثلاثة أقسام , القسم العلوي لدخول المحلول الكحول على شكل رذاذ بواسطة رشاش يوجد داخل القسم العلوي , والقسم الأوسط والذي يعتبر أكبر هذه الأقسام فيُملأ عادة بنشارة الخشب أو قوالح الذرة أو أي مادة تعطي مساحة مسطحة كبيرة لحمل بكتريا حمض الخليك على أسطحها

وفي نفس الوقت لا تنقل مواد غير مرغوبة للخل الناتج حيث تساعد هذه الرقائق على زيادة السطح المعرض والذي يُغطى بأم الخل وبالتالي فعند مرور رذاذ السائل الكحولي من الجزء العلوي فوق طبقات الرقائق المتراصة في القسم الثاني وفي وجود الهواء تتم عملية الأكسدة بواسطة بكتريا حمض الخليك , ويوجد في نهاية القسم الثاني قاع كاذب يُسمح بمرور الخل إلى القسم الثالث والذي يُعتبر أصغر الأقسام حيث يتجمع فيهاً الخل الناتج والذي يُعاد دورانه إلى أعلى وبذلك يزداد تركيز حمض الخليك بعد كل دورة في الصهريج , أما الهواء فيتم دخوله من خلال فتحات موجودة في القاع الكاذب ونتيجة ارتفاع الحرارة بسبب الأكسدة الحاصلة يتصاعد الهواء ومن ثم يستمر في الحركة، وبشكل عام يجب مراعاة عدم ارتفاع درجة الحرارة بشكل كبير.

تبلغ فترة التخمر هذه نحو أسبوع ويتراوح قطر الخزانات من 0,8- 2 متر وارتفاعها من 1,5- 8 امتار والبكتريا المستخدمة هنا هي بكتريا الطر يقة السريعة أو *A. schutzenbach*

2-طر يقة ماكين Mackin method :

يتم في هذه الطريقة تجهيز محلول كحول مخفف ومدعم بالمواد الغذائية اللازمة لنمو بكتريا حمض الخليك حيث يُضخ على هيئة رذاذ بواسطة رشاشات قرب قمة حيز يُسمح بسقوط الرذاذ على هيئة ضباب حيث يقابله الهواء ثم يمر إلى الجزء الثاني من الصهريج حيث تتم أكسدته ثم ينتقل إلى الجزء الثالث حيث يبرد ويعاد دفعه تحت ضغط مرة اخرى حتى يتم تحويله بشكل كامل الى خل.

3-طريقة المولدات المغمورة Dipping generators:

يتألف الجهاز المستخدم في هذه الطريقة من صهريج بداخله قفص معبأ برقائق الخشب والتي تعمل كحامل لأم الخل , وهذا القفص مصمم بشكل يُسمح له بالحركة نحو الأعلى والأسفل , فعند غمره في الصهريج الممتلأ بالكحول ثم عند رفعه إلى أعلى سطح السائل تتخلله الهواء فتتم عملية الأكسدة وهكذا حتى يتحول الكحول بالكامل إلى خل.

4- طر يقة مولدات فرنجس :

تعتبر طريقة فرنجس طريقة محسنة للطريقة الألمانية حيث يتم في هذه الطريقة استخدام المولدات نفسها ولكن بعد تزويدها بمضخات لضغط الهواء ومنظم لقياس سرعة التهوية وأنابيب للتبريد باعتبار أن عملية الأكسدة تعطي كميات كبيرة من الحرارة وبالتالي يجب السيطرة عليها وإبقائها

في حدود 39 مº وإلا أثرت على نشاط بكتريا حمض الخليك , كما يتم تزويد هذه المولدات بمضخات لضخ الخل الناتج وغير كامل الأكسدة.

يحتوي المصنع عادة على عدة مولدات تعمل بصورة متتالية حيث يمر السائل الكحولي خلال المولد ف يتأكسد جزئياً او ينتج كمية من الحامض , أما الكمية المتبقية من الكحول فيتم أكسدتها في المولد التالي وهكذا حتى يتم أكسدة كامل كمية الكحول.

وتمتاز هذه الطريقة بإنتاج الخل بصورة أسرع مقارنة مع الطريقة الألمانية حيث يبلغ ناتج المتر المكعب نحو 8- 12 كيلو يوميا.

5-الطريقة العميقة :

تعتمد هذه الطريقة على عمل تهوية شديدة للسائل الكحولي أثناء أكسدته , ويتم في هذه الطريقة استخدام جهاز عبارة عن خزان كبير لايحتوي على نشارة الخشب ومجهز بأجهزة لضغط الهواء وتوزيعه عن طر يق ثقوب في أنابيب التهويةٌ التي توضع بشكل حلزون بالإضافة إلى أنابيب أخرى لتنظيم درجة حرارة 8- 12% كحول والذي يتم تلقيحه ببادئ من بكتريا حمض الخليك و يتم التخمر على درجات حرارة تتراوح بين 24- 29 مº وتنمو البكتريا في معلق السائل المتخمر نفسه المحتوي على الفقاعات الهوائية ناتجة عن دفع الهواء داخله.

.