

Koeficient intercelulárnej difúzie a jeho význam pre niektorých zástupcov fenolového komplexu hrozna

663

Dr. BOGDAN MANDŽUKOV, Institut oenologie, Sofie

Taniny červených vín sú zastúpené dvomi skupinami fenolových zlúčenín: proantokyanidínmi (PA) a fenolovými zlúčeninami reagujúcimi s vanilínom (VRPV). Ich množstvo vo víne podmieňuje jeho chuť. Majú rozhodujúci význam pre ďalší vývin a proces vyzrievania. Podstatná časť pochádza z pevných častí hrozna počas kontaktu medzi pevnou a kvapalnou fázou. Proces obohacovania kvapalnej fázy je výsledkom radu javov pri výmene látok, pre ktoré má rozhodujúci význam koeficient intercelulárnej difúzie.

VRPV zhrňujú niektoré príbuzné štruktúry, ktoré sa vyznačujú vlastnosťou svojho aromatického jadra reagovať s vanilínom. Ich veľkosť siaha až po dimér pozostávajúci z molekuly katechínu a molekuly PA spojených „hlavou s chvostom“ [1]. Molekulová hmotnosť diméru je asi 500. Má vlastností katechínov. Stanovením intercelulárnej difúzie (D) možno získať dosť bohatú informáciu, ktorou možno vysvetliť chovanie počas procesu výmeny látok.

MATERIÁL A METODIKA

Štúdium sa uskutočnilo so šupkami a semenami bobúľ, ktoré sa získali lisovaním čerstvých hrozno-vých bobúľ odrody Cabernet Sauvignon.

Koeficient pre skupinu fenolových látok, ktoré reagujú s vanilínom, sa stanovil nami modifikovanou metódou [2]. Pomer šupiek (semien) bobúľ k rozpúšťadlu bol pri všetkých pokusoch 1:10 a vedno s aktívnym vmiešaním oxidu uhličitého sa zabezpečovala nízka hodnota vonkajšieho odporu.

Pokusy sa plánovali pomocou metódy viacfaktového modelovania. Volila sa 1/2 zlomková replika pri dvoch hladinách východiskových veličín. Prijaté faktory a ich hladiny a variačné intervaly sa uvádzajú v *tabuľke 1*. Pracovná matica sa uvádza kódovaným spôsobom v *tabuľke 2*. Pre šupky bobúľ sa uskutočnili dve pozorovania: pri teplotnom intervale 25—35 °C, ktorý charakterizuje

normálnu výrobu vína, a v intervale 65—75 °C, ktorý sa používa pri termovinifikácii. Kvôli nízkym hodnotám pri semenách v intervale 25—35 °C us-

Tabuľka 2. Pracovná matica a koeficienty intercelulárnej difúzie D_{VRPV}

Kódovaný druh faktorov	$D = (m^2 \cdot c^{-1}) \cdot 10^{-6}$		Semená
	Šupky hrozna	Teplotný interval	
č. C T τ A SO ₂ pH	25—35 °C	65—75 °C	65—75 °C
1. + — — — — —	0,0134	0,164	0,0823
2. + + — — — —	0,0070	0,263	0,1536
3. + — + — — —	0,0181	0,148	0,1940
4. + + + — — —	0,0201	0,189	0,2100
5. + — — + — —	0,0228	0,288	0,1164
6. + + — + — —	0,0139	0,401	0,2074
7. + — + + — —	0,0116	0,232	0,1642
8. + + + + — —	0,0443	0,226	0,2394
9. + — — — + —	0,0134	0,227	0,1164
10. + + — — — +	0,0130	0,368	0,1520
11. + — + — + +	0,112	0,175	0,0912
12. + + + — + —	0,0374	0,226	0,2460
13. + — — + + —	0,0228	0,323	0,1710
14. + + — + + +	0,0270	0,476	0,2160
15. + — + + + +	0,0153	0,223	0,2040
16. + + + + + —	0,0450	0,307	0,3051
Priemerné hodnoty:	0,0210	0,260	0,1790

Opakovanie v centre plánu matrice

1. + 0 0 0 0 0	0	0,0220	0,228	0,157
2. + 0 0 0 0 0	0	0,0250	0,268	0,165
3. + 0 0 0 0 0	0	0,0230	0,268	0,215
4. + 0 0 0 0 0	0	—	0,314	—
Priemerné hodnoty:		0,0230	0,269	0,179

Poznámka: Koeficient C = voľný člen regresnej rovnice.

kutočnilo sa štúdium len v teplotnom intervale 65—75 °C.

Množstvo VRPV v rozpúšťadle sa stanovilo metódou Schweina a Hilisa [3].

Tabuľka 1. Faktory, hladiny a variačné intervaly pracovnej matrice pri teplotných intervaloch 25—35 °C

Symbol	Tempo- ta	Doba kon- taktu	Množstvo		Aktuál- ne kyse- líny
			SO ₂	Alkohol	
Rozmery	T	τ	SO ₂	A	pH
Hlavná hladina (0)	30	16 200	125	8	3,3
Variačný interval	5	5 400	75	5	0,3
Spodná hladina (-1)	25	10 800	50	3	3,0
Horná hladina (+1)	35	21 600	200	13	3,6

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Hodnoty intercelulárnej difúzie (D) sú podľa variantov plánovaného pokusu zhrnuté v *tabuľke 2*. Z nej vidieť, že difúzny koeficient leží v závislosti od vzájomného pôsobenia faktorov v pomerne širokých medziach. Porovnanie priemerných hodnôt plánu matrice s hodnotou v centre plánu pre šupky bobúľ ukazuje, že rozdiel teploty 40 °C vedie k asi 12-násobnému nárastu hodnôt D (0,260 : 0,0210 = 12,38; 0,269 : 0,023 = 11,70).

V predpokladaných teplotných intervaloch pri komplexnom pôsobení kombinácií faktorov sa zme-

ní koeficient od $0,007 \cdot 10^{-6}$ (var. 2) do $0,0450 \cdot 10^{-6}$ (var. 16), teda rozdiel 6,4-násobný pri vyšších teplotách, pričom tento varíruje od $0,148 \cdot 10^{-6}$ do $0,476 \cdot 10^{-6}$.

Je známe, že extrakcia látok semien je pomalý proces, ale za podmienok termovinifikácie, je koeficient D 1,45-krát nižší, čo poukazuje na skutočnosť, že môžu byť rovnocenným „partnerom“ zo šupkami bobúľ.

Význam jednotlivých faktorov na hodnotu D možno posudzovať z regresných rovníc, ktoré sú odvodené po príslušnom spracovaní pokusných hodnôt. Ich koeficienty pre šupky a semená bobúľ za rôznych teplotných podmienok sú zhrnuté v tabuľke 3.

Tabuľka 3. Koeficienty regresných rovníc pre koeficient D_{VRPV}

	Teplotný interval	Výhodiskové faktory				Aktuálne kyseliny
		Teplota	Doba kontaktu	SO ₂	Alkohol	
Šupky	25—35	0,0050	0,0044	0,0043	0,0021	—0,0064
bobúľ	65—75	0,0420	—0,0490	0,0450	0,0260	—0,0210
Semená	65—75	0,0370	0,0240	0,0240	0,0050	—0,0060

Porovnávajúca analýza hodnôt regresných koeficientov ukazuje, že zvýšenie teploty o 5 °C v intervale 25—35 °C vedie k zvýšeniu hodnoty D o $0,05 \cdot 10^{-6}$ jednotiek ($m^2 \cdot c^{-1}$), čo sa rovná 1 h a 42 min. kontaktu, 67 mg $\cdot l^{-1}$ oxidu siričitého, 11,9 % obj. alkoholu a zníženiu hodnoty pH o 0,23 jednotiek. Je zjavné, že za podmienok normálnej fermentácie sú možnosti pre pôsobenie alkoholu a oxidu siričitého v rámci uvažovaného významu, ako aj pre zvýšenie teploty, obmedzené. Aktuálne kyseliny sa menia nežiadúcim spôsobom. Pre zmenu hodnoty D zostáva tak čas kontaktu ako jediný významný faktor. K intenzifikácii procesov treba hľadať faktory, ktoré majú vzťah k výmennému koeficientu látok, t. j. k zmene hydrodynamiky systému: urýchlenie procesu fermentácie a zvýšenie kontaktu medzi fázami zmenami urýchlenia pohybu fáz.

Za podmienok termovinifikácie hrozna ako výsledok termickej deštrukcie buniek sa význam všetkých faktorov zvyšuje dvojnásobne. Dokonca čas kontaktu fáz sa ukázal ako príliš dlhý, dôsledkom čoho koeficient D dosiahol maximum a jeho hodnota začala klesať. Význam teploty vo variačnom intervale 5 °C sa takmer vyrovnáva pôsobeniu 100 mg $\cdot l^{-1}$ oxidu siričitého. Z tohoto dôvodu súdime, že je možné pri potrebe zníženia termických strát proces ozdraviť zvýšením prídavku oxidu siričitého. Možno uvažovať aj o prídavku alkoholu alebo extrakcie vínom počas výdrže.

Ak sa pozeráme na regresné koeficienty rovnice, ktoré sa vzťahujú na koeficient D semien, je nápadné, že sa nedosiahne žiadna maximálna hodnota pre D ani pri vysokých teplotách ošetrenia v rámci vybraného intervalu. Účinok teploty má rozhodujúci význam.

Konfrontáciou získaných výsledkov možno urobiť najrôznejšie kombinácie a závery. Ak sa napríklad požaduje zníženie VRPV, aby sa zjemnila drs-

ná chuť, možno ohraničiť extrakciu diméru zo semien a uprednostniť tie, ktoré pochádzajú zo šupiek bobúľ. K tomu je potrebné, ako sa už uviedlo, používať teplotu asi 60—65 °C pri normálnom prídavku oxidu siričitého, čo vedie k nízkemu koeficientu pre diméry zo semien, a čo tak obmedzuje ich extrakciu. Je samozrejmé, že tento problém možno vyriešiť iba optimalizáciou faktorov, ako aj určením optimalizácie celého procesu látkovej výmeny.

Slabšie obohatenie vína VRPV oproti proantokyanidínom (PA) možno vysvetliť rozdielnou hodnotou ich koeficientov intercelulárnej difúzie (D_{VRPV} a D_{PA}). Napríklad pre interval 65—75 °C sa dosiahla za rovnakých pokusných podmienok pre D_{PA} pre šupky bobúľ maximálna hodnota $D_{PA}^{max} = 0,793 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot c^{-1}$ a priemerná hodnota pre plán matrice $D_{PA}^c = 0,694 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot c^{-1}$, t. j. hodnoty, ktoré sú 1,3-krát vyššie pre maximálne hodnoty a asi 2,7krát pre priemerné hodnoty.

Přeložil Doc. Ing. E. Minárik, DrSc.

Lektoroval doc. Ing. F. Malík, CSc.

Literatúra

- [1] BOZHANOW, E., WUTSCHKOW, I.: Statistisches Methoden zur Modellierung und Optimierung von Mehrfaktorsystemen. DI Technika Sofia, 1973
- [2] MANDZHUKOW, B.: Lozarstvo i winarstvo, 1977
- [3] RIBEREAU GAYON, P.: Les composés phenoliques des végétaux. Dunod, Paris, 1988, s. 182

Mandžukov, B.: Koeficient intercelulárnej difúzie a jeho význam pre niektorých zástupcov fenolového komplexu hrozna. Kvas. prům., 36, 1990, č. 8—9, s. 244—246.

Štúdium sa vzťahuje na skupinu fenolových zlúčenín reagujúcich na vanilín (VRPV), pri čom sa stanovili hodnoty koeficientov intercelulárnej difúzie šupiek bobúľ a semien odrody Cabernet Sauvignon. Štúdium sa realizovalo podľa viacfaktorového systému: teploty, doby kontaktu, obsahu alkoholu, oxidu siričitého a úrovne pH. Použil sa zrovnateľný viacfaktorový pokus: 1/2 zlomková replika pri dvoch hladinách zrovnateľných parametrov.

Získané výsledky pre teplotný interval 25—35 °C a 65—75 °C ležali v širokých hraniciach závislosti od komplexného pôsobenia viacfaktorového systému. Pre šupky bobúľ boli hodnoty v rozsahu $0,007 \cdot 10^{-6}$ až $0,045 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot c^{-1}$ v teplotnom intervale 25—35 °C a $0,148 \cdot 10^{-6}$ až $0,470 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot c^{-1}$ pre teplotný interval 65—75 °C.

Pre semená boli hodnoty pre interval 65—75 °C od $0,0823$ do $0,3051 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot c^{-1}$.

Манджуков, Б.: Коэффициент интерцеллюлярной диффузии и его значение для некоторых представителей фенольного комплекса винограда. Квас. прум., 36, 1990, № 8—9, стр. 244—246.

Исследование относится к группе фенольных соединений, реагирующих на ванилин, причем были определены величины коэффициентов интерцеллюлярной диффузии оболочек ягод и семян винограда сорта Кабернет Совиньон. Исследование было реализовано по многофакторной системе: температуры, времени контакта, содержание спирта, двуокиси серы и величины pH. Был применен сопоставимый многофакторный опыт: 1/2 дробная реплика при двух уровнях сопоставимых параметров.

Полученные результаты для температурного интервала 25—35 °C и 65—75 °C были расположены в широ-

ких пределах зависимости от комплексного действия многофакторной системы. Для оболочек ягод величины находились в диапазоне от $0,007 \cdot 10^{-6}$ до $0,045 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для интервала температуры $25-35^\circ\text{C}$ и от $0,148 \cdot 10^{-6}$ до $0,470 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для интервала температуры $65-75^\circ\text{C}$.

Для семян величины составляли при интервале $65-75^\circ\text{C}$ от $0,0823$ до $0,3051 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Mandžukov, B.: Coefficient of Intracellular Diffusion and Its Significance for Some Compounds of Phenol Complex of Grape. Kvas. prům. 36, 1990, No. 8-9, pp. 244-246.

The group of phenol compounds reacting to vanillin was studied. The coefficients of intracellular diffusion of the skins of berries and seeds of the variety of Cabernet Sauvignon were determined. The coefficients were measured at different temperatures, times of exposure, ethanol and sulphur dioxide concentrations and pH levels.

The results for a temperature range of $25-35^\circ\text{C}$ and $65-75^\circ\text{C}$ were influenced by the complex effect of more factorial system. The values were in a range between $0,007 \cdot 10^{-6}$ and $0,045 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ for a temperature range of $25-35^\circ\text{C}$ and between $0,148 \cdot 10^{-6}$ and $0,470 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ for a temperature range of $65-75^\circ\text{C}$ with the skins of berries. For the seeds, the values were

in a range between $0,0823 \cdot 10^{-6}$ and $0,3051 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ for a temperature range of $65-75^\circ\text{C}$.

Mandžukov, B.: Koeffizient der interzellularen Diffusion und seine Bedeutung für einige Vertreter des Phenolkomplexes der Weintraube. Kvas. prům. 36, 1990, Nr. 8-9, S. 244-246.

Es wurde die Gruppe der Phenolverbindungen studiert, die auf Vanilin reagieren (VRPV), wobei die Werte der Koeffizienten der interzellularen Diffusion der Weinbeeren und Samen der Sorte Cabernet Sauvignon bestimmt wurden. Das Studium wurde nach dem Multifaktorsystem realisiert: der Temperatur, Kontaktzeit, des Alkoholgehalts, Schwefeldioxids und pH-Niveaus. Es wurde der vergleichbare Multifaktor-Versuch appliziert: 1/2 Bruch-Abdruck bei zwei Niveaus der vergleichbaren Parameter.

Die erzielten Parameter für das Temperaturintervall $25-35^\circ\text{C}$ und $65-75^\circ\text{C}$ lagen innerhalb der breiten Grenzen der Abhängigkeit von der komplexen Einwirkung des Multifaktorsystems. Für die Beeren lagen die Werte im Bereich $0,007 \cdot 10^{-6}$ bis $0,045 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ in dem Temperaturintervall $25-35^\circ\text{C}$ und $0,148 \cdot 10^{-6}$ bis $0,470 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ für das Temperaturintervall $65-75^\circ\text{C}$.

Für die Samen waren die Werte für das Intervall $65-75^\circ\text{C}$ von $0,0823$ bis $0,3051 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Analýza současného stavu řízení fermentačních procesů

663

Řízení biotechnologických procesů počítačem

Doc. Ing. ZDENĚK BURIANEC, Ing. JANA BURIANOVÁ, Ing. JAN NÁHLÍK, CSc., Vysoká škola chemickotechnologická, katedra automatizovaných systémů řízení, Praha

Klíčová slova: počítač, informační systém, řídicí systém, fermentační procesy, algoritmy řízení

1. ÚVOD

V současné době si lze těžko představit moderní výzkumné pracoviště, kde by nebyly laboratorní stanice a automatické analyzátoři napojeny na vhodný mikroprocesorový systém. V řadě výzkumných pracovišť je již používán jednoúčelový počítač, který automatizuje řadu běžných operací, osobní počítač s vhodným softwarem několikanásobně urychluje vyhodnocení experimentálních dat.

V potravinářském průmyslu se začínají objevovat počítače nejen ke zrychlení chodu administrativy, ale též k řízení výrobního procesu.

Tento článek má osvětový charakter a autoři sledují prostý cíl: seznámit nespecialisty v oboru výpočetní techniky se základními pojmy a možnostmi využívání počítačů v provozní praxi.

2. PRINCIPY SPOJENÍ ŘÍDICÍHO POČÍTAČE S PROCESEM

Objasnění základních pojmů

Spojení počítače s procesem může být provedeno několika způsoby. Počítač pracuje v otevřené smyčce. Někdy tomuto způsobu říkáme, že počítač pracuje jako rádce operátora. Operátor získává doporučení od počítače a podle svého úsudku může tato doporučení akceptovat v tom smyslu, že nastaví žádané hodnoty konvenčních zpětnovazebních regulátorů.

Výrobní proces obsahuje tedy běžné zpětnovazební regulační obvody a kromě nich je na proces

napojen počítač, který snímá všechny důležité měřené veličiny včetně vnějších řídicích veličin nadřízeného systému, tyto údaje matematicky zpracovává a vydává doporučení.

Nepřímé řízení počítačem. Počítač vykonává stejné úkony jako v předcházejícím případě, ale výstupní údaje počítače jsou transformovány do vhodné formy tak, aby již automaticky byly nastavovány žádané hodnoty regulačních obvodů. Operátor jako mezičlánek je vyřazen.

Protože vlastní regulace se uskutečňuje konvenčními regulátory, mluvíme o nepřímém řízení počítačem.

V této souvislosti se často setkáme s termínem DSC (digital supervisory control) — *dohlížecí řízení* a SPC (setpoint control) — *nastavování žádaných hodnot regulátorů*.

Přímé řízení počítačem. Jedná se o pokročilejší způsob v tom smyslu, že počítač plní nahoře uvedené funkce, ale navíc nahrazuje funkci konvenčních regulátorů. Náhrada algoritmů konvenčních regulátorů kvalitnějšími formami algoritmů řízení realizovaných počítačem vede velmi často i ke kvalitnější jakosti regulace. Tomuto systému řízení říkáme též přímé číslicové řízení (DDC — direct digital control).

Řídicí počítač

Řídicí počítač je po hardwarové stránce charakterizován tím, že vedle standardních periférií obsahuje spojení počítače s řízeným objektem, tzv.