

Modelování kvašení piva v CKT

DOKONČENÍ

Ing. PETR VOLF, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha, Ing. JAROSLAV VOTRUBA, CSc. Mikrobiologický ústav ČSAV, Praha, Ing. GABRIELA BASAŘOVÁ, DrSc., VŠCHT, Praha

Klíčová slova: fermentace, monitoring, CKT, modelování

663.45

2. FENOMENOLOGICKÝ MODEL FERMENTACE MLADINY

Fenomenologický přístup k vytváření matematických modelů vychází z dříve poznatých zákonitostí, na rozdíl od modelů černé skříňky, ze znalostí o příslušném jevu (fenoménu). Víme, že pro fermentaci mladiny platí zákon zachování hmoty, neboť z tohoto poznatku vycházel již téměř před 150 lety Balling ve své atenuační teorii [6], která říká, že množství ethanolu, CO_2 a kvasnic je proporcionální vůči spotřebovaným sacharidům. Tím je definována reakční rychlost. Pro kinetiku kvašení můžeme použít mocninovou kinetiku, kterou pro výrobu vína popsal Bovee et al. [7] a několik let před ním teoreticky odůvodnil Savageau a Voit [8]. Proto pro popis úbytku sacharidických látek bylo užito závěrů práce [6], která využívá relací mezi substrátem a ethanolem a vynechává, či v sobě implicitně zahrnuje růst, který je v anaerobních podmínkách poněkud komplikovaný, zejména pak na komplexních půdách; pro identifikaci části modelu, která souvisí s produkcí CO_2 práce Daouda a Searla [9].

2.1 Model pro laboratorní CKT

Experimentální laboratorní data představovala časové profily anaerobního odbourávání různých sacharidických složek a tvorby ethanolu. Proto byl model odvozen za předpokladu, že sacharidické látky jsou využívány různou rychlostí závislou jednak na jejich koncentraci, resp. koncentraci ethanolu v médiu, což můžeme napsat takto:

$$dS/dt = -k S^a E^b \quad (24)$$

kde dS/dt - změna koncentrace substrátu v čase
 S, E - koncentrace substrátu, resp. ethanolu

Mezi spotřebou sacharidických složek a produkcí ethanolu platí stechiometrická relace, takže:

$$dE/dt = -Y_{e/s} dS/dt \quad (25)$$

To je v podstatě výchozí předpoklad pro formulaci fenomenologického modelu popisujícího fermentaci mladiny. Model tvoří čtyři bilance cukru (glukosa, fruktosa, maltosa a maltotriosia) a bilance ethanolu:

$$dG/dt = -k_1 G^a E^b \quad \text{Bilance glukosy} \quad (26)$$

$$dF/dt = -k_2 F^a E^b \quad \text{Bilance fruktosy} \quad (27)$$

$$dM/dt = -k_3 M^a E^b \quad \text{Bilance maltosy} \quad (28)$$

$$dMT/dt = -k_4 MT^a E^b \quad \text{Bilance maltotriosy} \quad (29)$$

$$dE/dt = -Y_{e/s} (dG/dt + dF/dt + dM/dt + dMT/dt) \quad \text{Bilance ethanolu} \quad (30)$$

V modelu je provedeno jedno zjednodušení, které odpovídá původní Boveeho koncepci a spočívá v předpokladu, že exponenty a, b pro všechny sacharidy jsou stejné.

Ze všech dat byly vyhodnoceny nelineární regresní parametry modelu a korelovány podle příslušné hodnoty teploty či tlaku v tanku a částečně i podle počtu nasazení kvasnic. Ačkoliv jde jen o hodnoty získané z pouhé desítky fermentací, ukazuje se, že model může být adaptován na nová sbírková data.

Vyjádříme-li koncentrace v hmotnostních procentech a fermentační čas uvažujeme v hodinách, pak lze vyjádřit střední

hodnoty parametrů modelu v závislosti na teplotě pro rozsah od 6 °C do 14 °C následovně:

$$k_1 = 0,037 - 0,0006 T \quad (31)$$

$$k_2 = 0,013 - 0,0001 T \quad (32)$$

$$k_3 = 0,0136 + 0,0001 T \quad (33)$$

$$k_4 = 0,00095 + 0,000285 T \quad (34)$$

$$Y_{e/s} = 0,394 + 0,0024 T \quad (35)$$

$$a = 0,151 + 0,0011 T \quad (36)$$

$$b = 0,528 - 0,0095 T \quad (37)$$

Tyto konstanty platí pro fermentaci bez přetlaku a korekci na přetlak lze, jak se ukázalo v souladu s prací Thibault et al. [10] zahrnout do modelu, takže upravíme hodnoty konstant k_1 - k_4 podle vztahu:

$$k(p) = k(0) [1 - 0,056 p] \quad \text{kde } p \text{ je v MPa} \quad (38)$$

Exponenty a , b se v případě tlakové fermentace výrazněji neměnily, alespoň jak to vyplývalo z dat získaných z CKT. Pro případ modelování změn fyziologické aktivity v průběhu několika nasazení může se toto provést pomocí lineární aproximace mezi dvěma krajními polohami, tj. 1N a 6N. Pokud je vliv počtu nasazení nelineární (což je pravděpodobné), bylo by nutno provést delší sérii měření v jednotlivých šaržích. Aproximačně lze vliv nasazení (označíme jako N) odhadnout následující změnou v koeficientech modelu, které jsou brány jako první nasazení:

$$a(N) = a(1) [1 + (N - 1) 0,24] \quad (39)$$

$$b(N) = b(1) [1 - (N - 1) 0,1] \quad (40)$$

$$k(N) = k(1) [1 - (N - 1) 0,08] \quad (41)$$

2.2 Přenos modelu do provozních podmínek

V laboratorním měřítku byl identifikován model odvozený z celkové bilance jednotlivých substrátů i produktu. V provozních podmínkách se při fermentaci mění jak tlak, tak i teplota a koncentrace kvasnic. Nesleduje se změna složení sacharidů a nárůst koncentrace ethanolu, ale pokles hodnoty zdánlivého extraktu a dále pak i produkce a odbourávání diacetylu. To je poněkud změněný informační tok o průběhu procesu, srovnáme-li jej s předchozím ideálním laboratorním případem. Z předchozího modelu můžeme využít zjištění o tom, že výtěžnostní součinitel $Y_{e/s}$ a konstanty a , b jsou prakticky nezávislé na změně tlaku a teploty. Předpokládáme-li dále, že v okolí 0 °C je rychlost fermentace zanedbatelná a že vliv tlaku má na rychlost fermentace negativní vliv, pak lze pro rychlost změny hodnoty zdánlivého extraktu v čase navrhnout následující vztah:

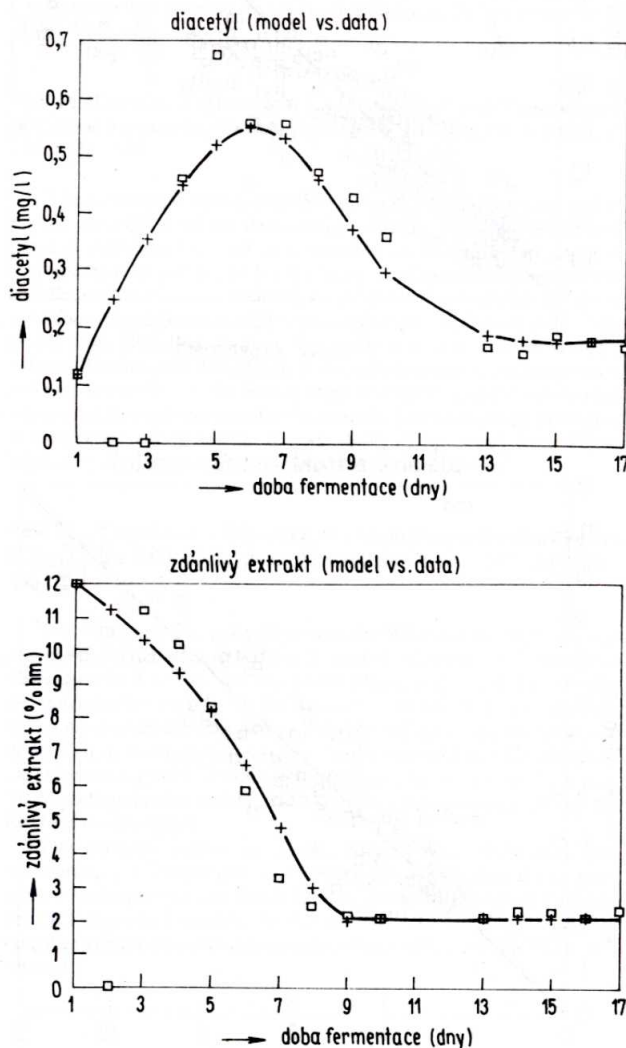
$$dEx/dt = -k_1 T (1 - k_2 p) (Ex)^a (Ex(0) - Ex + K)^b X \quad (42)$$

kde k_1 je konstanta úměrnosti, která vyjadřuje změnu rychlosti fermentace monitorované pomocí hodnoty zdánlivého extraktu Ex podle teploty T (°C). Konstanta k_2 vyjadřuje trend poklesu rychlosti fermentace se vzrůstem tlaku p (at, resp. MPa). Exponenty a , b mají stejný význam jako v předchozím modelu laboratorního tanku. Jak snadno nahlédneme, výraz v závorce $(Ex(0) - Ex)$ aproximuje dynamiku tvorby ethanolu, protože jeho změnu můžeme považovat za úměrnou přírůstku koncentrace ethanolu. Symbol $Ex(0)$ označuje hodnotu zdánlivého extraktu v čase zahájení fermentace. Konstanta K představuje podíl množství těžko zkvasitelných sacharidů v mladině. Její zavedení bylo z výpočetního hlediska účelné. Parametr X je zaveden do modelu tak, aby umožnil snadnou simulaci stavu před a po

odpuštění kvasnic. Stavová hodnota X je před odpuštěním kvasnic rovna 1, po odpuštění 0. Z uvedeného vyplývá, že transformovaný model se sice formálně liší, ale co do znalostního obsahu je totožný s modelem, který byl identifikován pro laboratorní podmínky. Vedle vytvoření modelu poklesu hodnoty zdánlivého extraktu byla identifikována kinetika tvorby a odbourávání diacetylu. Kvalitativním porovnáním několika fermentací bylo možno formulovat pracovní hypotézu, která je založena na tom, že tvorba diacetylu probíhá nejintenzivněji při vyšších hodnotách zdánlivého extraktu a teploty za přítomnosti kvasnic. Vlastní odbourávání diacetylu se řídí hlavně teplotou a koncentrací diacetylu v prokvašené mladině. Tyto poznatky lze shrnout do následujícího modelu:

$$d DA/dt = k_3 T Ex X - k_4 T DA \quad (43)$$

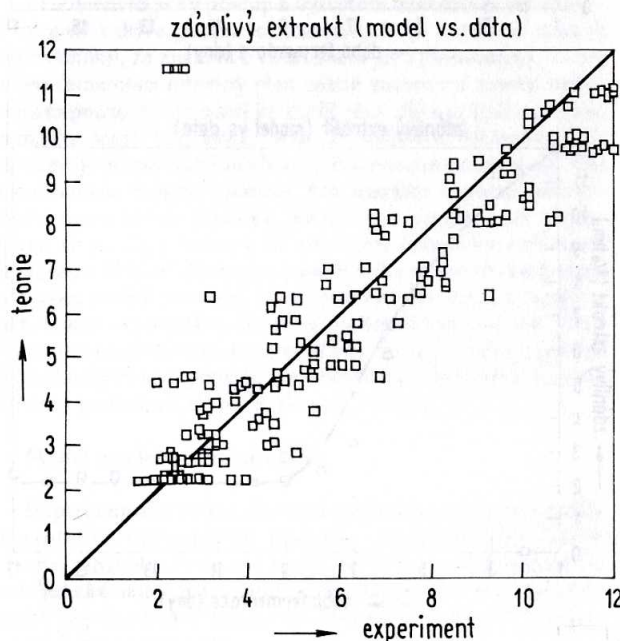
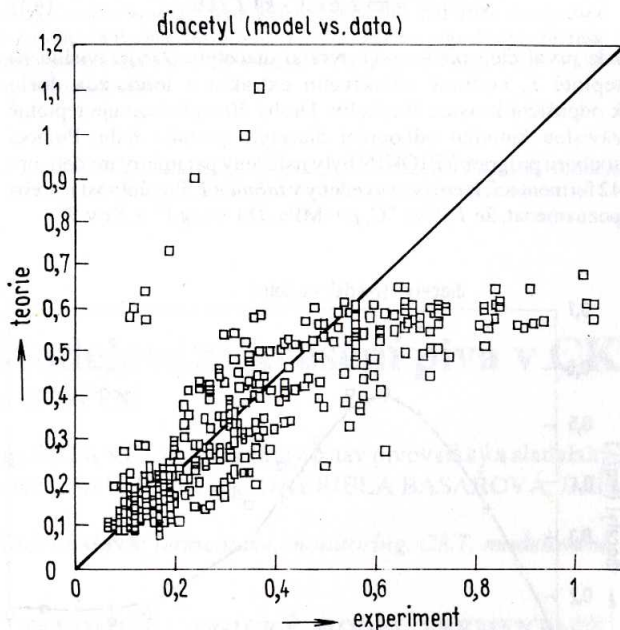
kde první člen představuje tvorbu diacetylu (DA) závislou na teplotě T , hodnotě zdánlivého extraktu a toho, zda došlo k odpuštění kvasnic či nikoliv. Druhý člen představuje teplotně závislou kinetiku odbourávání diacetylu prvního řádu. Pomocí souboru programů BIODIN byly nalezeny parametry modelu pro 42 fermentací, které jsou uvedeny v tabulce 1. Pro úplnost je třeba poznamenat, že T je ve °C, p v MPa, DA v mg.l⁻¹ a Ex v %.



Obr. 6a,b Porovnání experimentálních a vypočtených hodnot
□ - hodnoty naměřené
+ - hodnoty vypočtené

Tabulka 1. Parametry modelu provozní fermentace mladiny

Parametr	Hodnota	Konfidenční interval (chyba)
k1	0,042	0,0020
k2	0,293	0,0342
k3	0,00276	0,0003
k4	0,01726	0,0011
K	2,2047	0,0973
a	0,2181	0,0147
b	0,6354	0,0233



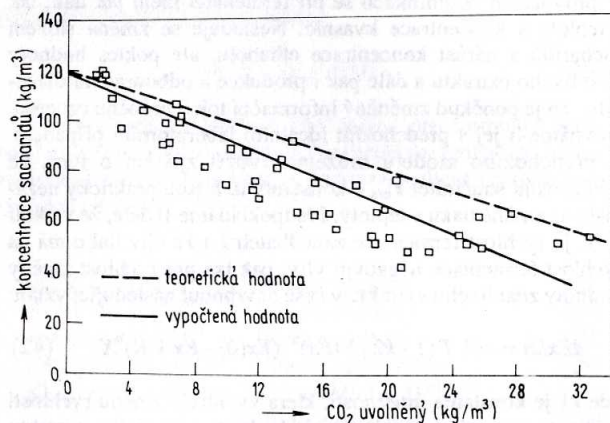
Obr. 7a, b. Korelace mezi experimentálními a vypočtenými daty

Na obr. 6a, b je porovnání číslíkovou simulací vypočítaných a experimentálně zjištěných dat o časovém průběhu hodnot zdanlivého extraktu a diacetylů. K provedení představy o tom, jak se predikce modelu provedená pomocí průměrných údajů z tabulky 1 liší od experimentálních dat, byla provedena a propočtena všechna měřená data a vynesena do dvou obrázků 7a, b proti datům vypočítaným. Na prvním grafu je provedeno srovnání hodnot koncentrací diacetylů. Vidíme, že až na jeden případ anomální fermentace se predikce koncentrace diacetylů v rozsahu 0,0 - 0,7 mg.l⁻¹ celkem shoduje s experimentem. Pro vyšší extrémní koncentrace model podhodnocuje skutečnost. Jedná se o relativně menší soubor dat, který platí pro tu část fermentace, kdy diacetyl dosahuje maxima ve čtvrtém až šestém dni (obr. 6a). Porovnání koncentrací zdanlivého extraktu vychází lépe. Data, jak plyne z obr. 7b, jsou rozložena kolem úhlopříčky rovnoměrně a čtverec korelačního koeficientu mezi modelem a daty je 0,878 proti o něco menší hodnotě 0,792 nalezené pro diacetyl.

Porovnají-li se nalezené hodnoty parametrů modelu pro provozní podmínky s hodnotou z laboratoře, jsou exponenty a, b zhruba o čtvrtinu vyšší, zatímco vliv tlaku na kinetiku fermentace přepočtený na MPa je přibližně poloviční. Zde se pravděpodobně uplatnil i vliv hydrostatického tlaku v provozním CKT, který vzhledem k výši zařízení nebude zanedbatelný. Pro zvětšování měřítka z laboratorních podmínek lze tedy konstatovat, že v provozu bude vliv tlaku na kinetiku fermentace relativně nižší než v laboratoři. Velikost konstanty k1 je nutno srovnávat s přepočtenou hodnotou pro maltosu, která by odhadem byla pro rozměry užitá při identifikaci modelu z provozních dat asi 0,03. Tato konstanta je tedy o něco nižší než v tabulce uvedená hodnota 0,042, což je správné, neboť maltosa je nejpomaleji užitovaný cukr vzhledem ke glukose a fruktose. Kdyby bylo známo složení mladiny a odhadnuta konstanta pro jednotlivé cukry, dostali bychom se při srovnání blíže k hodnotě nalezené v laboratoři.

2.3 Rozšíření modelu o bilanci oxidu uhličitého

Další stavovou veličinou, kterou je možno použít pro determinování procesu, je měření vývinu oxidu uhličitého. Tuto možnost naznačila práce [9], kde se uvádí, že množství uvolně-

Obr. 8. Určení výtěžnostního koeficientu $Y_{CO_2/s}$ z experimentálních dat

ného oxidu uhličitého je úměrné odbouranému množství sacharidů. Pro experimenty z laboratorních dat autoři uvádějí, že při kvašení piva se výtěžnostní součinitel pohybuje mezi 0,39 až 0,46 g CO₂ na 1 g sacharidů, přičemž teoretická hodnota je zhruba 0,49. Pro bilanci CO₂ platí tedy vztah

$$dCO_2/dt = -Y_{CO_2/s} \cdot dS/dt \quad (45)$$

Na obr. 8 jsou vyneseny výsledky hodnocení vztahu bilance CO_2 a sacharidů, které byly získány z CKT o provozním objemu 220 m^3 . Námi zjištěná hodnota výtěžnostního koeficientu činila $0,42 + 0,2 \text{ gCO}_2$ na 1 g sacharidu.

3. ZÁVĚR

Pro popis procesu fermentace mladiny byly nejprve navrženy polynominální rovnice 3. a 4. stupně, resp. složená funkce (kubický spline a exponenciála). Jako proměnná procesu byl vzat pokles obsahu redukcujících látek. Vypovídací schopnost (extrapoláční hodnota) těchto vztahů byla nízká. Pro bilanci sacharidických složek, pokles zdánlivého extraktu a bilanci diacetylu v čase v závislosti na teplotě a tlaku byl navržen fenomenologický model. Tento model, utvořený na základě laboratorních dat, byl aplikován na provozní CKT (200 m^3). Pomocí souboru programů BLOKIN byly nalezeny parametry modelu a provedeno porovnání číselovou simulací vypočtených a experimentálně zjištěných dat průběhu zdánlivého extraktu a diacetylu. Model byl dále rozšířen o bilanci oxidu uhličitého.

Navržený kinetický model umožňuje optimalizovat teplotní a tlakový režim kvašení a zrání a může být použit jako součást expertního systému pro řízení technologického režimu CKT.

Portabilita tohoto modelu byla odzkoušena v CKT 220 m^3 Gilde Brauerei, Hannover. I když vlastní technologický režim je v dílčích parametrech odlišný od našeho postupu, shoda experimentálních a simulovaných dat byla vysoká a potvrdila oprávněnost koncepce navrženého modelu.

LITERATURA

- [1] BAILEY, J. E., OILIS, D. F.: Biochemical Engineering Fundamentals, McGraw Hill, New York, 1987.
- [2] SIMUTIS, R., HAVLÍK, I., LÜBBERT, A.: Biotech. Bioeng. (v tisku).
- [3] KVASNIČKA, F. et al: Potravinářské vědy, 4, 1985, s. 255.
- [4] SCHOORL, N.: Z. Untersuch. Lebensmittel., 57, 1929, s. 566.
- [5] POLRG, System 360 Scientific Subroutine Package, Version III, IBM USA, 1975.
- [6] BALLING, C. J. N.: Brantweinbrennerei und Hefeferzeugung, Verlag Fridrich Tempsky, Praha, 1854.
- [7] BOVEE, J. P. et al.: Biotech. Bioeng., 26, 1984, s. 328.
- [8] SAVAGEAU, M. A., VOIT, E. O.: J. Ferment. Technol., 60, 1982, s. 221.
- [9] DAOUD, I. S., SEARLE, B. A.: J. Inst. Brew., 96, 1990, s. 297.
- [10] THIBAUT, J., Le DUY A., COTÉ, F.: Biotechnol. Bioeng., 30, 1987, s. 74.

Volf, P. - Votruba, J. - Basařová, G.: Modelování kvašení piva v CKT. Kvas. prům., 38, 1992, č. 4 a 5, s. 102 - 105, 132 - 135

Pro popis procesu fermentace mladiny byly navrženy polynominální rovnice 3. a 4. stupně. Jako proměnná procesu byl vzat pokles obsahu redukcujících látek. Pro bilanci sacharidických složek, pokles zdánlivého

extraktu a bilanci diacetylu v čase v závislosti na teplotě a tlaku byl navržen fenomenologický model. Byly nalezeny parametry modelu a model byl dále rozšířen o bilanci oxidu uhličitého.

Navržený kinetický model umožňuje optimalizovat teplotní a tlakový režim kvašení a zrání a může být použit jako součást expertního systému pro řízení technologického režimu CKT. Portabilita tohoto modelu, utvořeného na základě laboratorních dat, byla odzkoušena v provozním CKT (220 m^3).

Вольф, П. - Вотруба, Я. - Басаржова, Г.: Моделирование брожения пива в ЦКТ. Квас. прум., 38, 1992, № 4 и 5, стр. 102 - 105, 132 - 135

В целях описания процесса ферментации охмеленного сусла были предложены полиномиальные уравнения 3. и 4. степени. В качестве переменной процесса служило понижение содержания восстанавливающих веществ. Для баланса сахаридных компонент, падения кажущегося экстракта и баланса диацитила во времени от температуры и давления была предложена феноменологическая модель. Были найдены параметры модели и модель была далее распространена на баланс окиси углерода. Предложенная кинетическая модель дает возможность оптимизировать режим температуры и давления процесса брожения и выдерживания и можно ее применить как часть экспертной системы для управления технологическим режимом ЦКТ. Приложимость этой модели, созданной на основе лабораторных данных, была исследована на эксплуатационном ЦКТ (220 m^3).

Volf, P. - Votruba, J. - Basařová, G.: Modelling of Beer Fermentation in Conical Fermenting Vessels. Kvas. prům. 38, 1992, No. 4, 5, pp 102 - 105, 132 - 135

The polynomial equations of the third and fourth order were applied for the description of the fermentation process. The concentration of reduced substances served as a variable parameter of the process. A phenomenological model for the balances of saccharidic compounds and diacetyl as well as for the decrease of apparent extract during time as a function of temperature and pressure was used. The parameters of the model were identified. Further, the model was extended for the CO_2 balance. The developed kinetic model permits to optimize the temperature and pressure regime of the fermentation and ripening and it can be used as a part of the expert system for the control of the technology procedure in conical fermenting vessels. The portability of the model, derived from laboratory data, was verified on an industrial scale (220 m^3).

Volf, P. - Votruba, J. - Basařová, G.: Modellieren der Gärung des Bieres in den ZKT. Kvas. prům. 38, 1992, Nr. 4, 5, S. 102 - 105, 132 - 135

Für die Beschreibung des Prozesses der Würzefermentation wurden polynomische Gleichungen des 3. und 4. Grades empfohlen. Als Veränderliche des Prozesses wurde das Absinken des Gehalts der reduzierenden Stoffe gewählt. Für die Bilanz der saccharidischen Bestandteile, das Abnehmen des scheinbaren Extrakts und die Bilanz des Diacetyls in der Zeit in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck wurde ein fenomenologisches Modell vorgeschlagen. Es wurden die Parameter des Modells gefunden und das Modell wurde weiter durch die Bilanz des Kohlendioxids ergänzt.

Das vorgeschlagene kinetische Modell ermöglicht die Optimierung des Temperatur- und Druckregimes und kann als Komponente eines Expertensystems für die Leitung des technologischen Regimes der ZKT angewandt werden. Die Portabilität dieses aufgrund von Labordaten konstruierten Modells wurde auf einem Betriebs-ZKT (220 m^3) getestet.