Teorie přístroje k měření pasteračního účinku

663.461.1
66.046.6
66.012.1

Ing. JAN ŠAVEL, Jihočeské pivovary, n. p., Č. Budějovice

Do redakce došlo 10. 6. 1977

1. Úvod

V posledních letech se v pivovarství všeobecně rozšířilo měření pasteračního účinku v pasteračních jednotkách. O teorii pasterace, zákonech tepelného úhynu a jejich významu pro odvození pasterační jednotky jsme pojednali v předešlém sdělení [1, 2].

Celkový pasterační účinek se obvykle vypočítává z grafického záznamu teplot v pasteru nebo přímo v láhvi pasterovaného piva. Teplotám na teplotní křivce se přiřadí hodnoty letálních rychlostí a integrací se vypočte celkové množství pasteračních jednotek.

Tento postup je poměrně zdlouhavý, a proto byly sestrojeny přístroje, které současně se záznamem teploty integrují příslušnou křivku letálních rychlostí. Jednodušším, ale méně přesným postupem, je posouzení pasteračního účinku ze změny aktivity enzymu přítomného v pivě před pasterací a po pasteraci [3, 4, 5].

Obdobným úkolem, jakým je stanovení pasteračního účinku, je stanovení sterilačního účinku při sterilaci živných půd a mikrobiologických pomůcek. Pro snazší kontrolu sterilace byly vyvinuty různé, průmyslově vyráběné indikátory [6, 7]. Většinou se zakládají na sledování stupně přeměny v chemických reakcích.

Podkladem pro stanovení tabulky letálních rychlostí v pasteračních jednotkách byla del Vecchiova křivka [8], která udávala vztah mezi teplotou a dobou nutnou k proběhnutí reakce mezi dvěma stavy sledovaného systému. Systémem byla suspenze mikroorganismů v pivu, počátečním stavem určité množství živých mikroorganismů v daném objemu piva a konečným stavem usmrcení všech mikroorganismů v objemu suspenze.

2. Závislost rychlosti změny systému na teplotě

Uvažujme obecně systém, který přechází z definovaného stavu do druhého, definovaného stavu působením teploty v různých časových intervalech. Pro každou teplotu existuje jediný časový interval, ve kterém nastane standardní změna systému. Dále se předpokládá, že mezi teplotou a časovými intervaly je prostá závislost.

Standardní změnou může být např. usmrcení určitého počtu mikroorganismů v láhvi stočeného piva, zkažení stočeného piva, vznik pasterační příchuti určité intenzity apod.

Přiřaďme standardní změně veličiny z číselnou změnu $\Delta z°$ a definujme veličinu R (rychlost změny působením teploty) vztahem

$$\frac{\Delta z°}{\Delta \tau_t} = R, \tag{1}$$

kde $\Delta z°$ je hodnota přiřazená standardní změně systému, R rychlost změny systému při teplotě t, $\Delta \tau_t$ časový interval, v němž nastane standardní změna při teplotě t.

V praxi jsou obvykle známy doby, za které nastane standardní změna systému při určitých teplotách. Výpočtem podle (1) je dána závislost R na teplotě.

Rozšiřme nyní platnost vztahu (1) pro libovolné kombinace času a teploty, přicházející v praxi v úvahu

$$\Delta z = R \,.\, \Delta \tau, \tag{2}$$

kde Δz je číselná hodnota, udávající stupeň změny systému působením teploty t za čas $\Delta \tau$.

Ze vztahu (2) v diferenciální formě lze pro danou teplotu a dobu ohřevu stanovit míru tepelného účinku v specifických jednotkách. Přitom je znám počet jednotek, příslušející známé změně systému.

Vztah (2) v diferenciální formě umožňuje určit míru tepelného účinku při ohřevu s proměnnou teplotou. Platí

$$\frac{dz}{d\tau} = R, \tag{3}$$

$$\Delta z = \int_0^{\Delta\tau} R\,[t\,(\tau)]\,d\tau, \tag{4}$$

kde R je rychlost změny systému působením teploty, $t\,(\tau)$ průběh teploty t v čase τ.

Vztahu (4) se v praxi využívá při stanovení celkového pasteračního účinku; jednotlivým teplotám na pasterační křivce se přiřazují hodnoty letální rychlosti.

Teplotě 60 °C se při pasteraci smluvně přiřadila letální rychlost 1 PU (pasterační jednotka) min^{-1}. Pro usmrcení mikroorganismů v del Vecchiových pokusech bylo zapotřebí 5,6 min při 60 °C. Hodnoty letální rychlosti pro teploty t se vypočetly ze vztahu:

$$\frac{5{,}6}{\Delta\tau} = L_t, \tag{5}$$

kde $\Delta\tau$, t jsou body del Vecchiovy křivky, L_t letální rychlost při teplotě t.

3. Přístroj k měření změny systému

Uvažujme libovolný fyzikální nebo chemický děj, řídící se rovnicí

$$\frac{dx}{d\tau} = f\,(t), \tag{6}$$

kde x je veličina charakterizující stav systému, $f\,(t)$ prostá funkce teploty.

Systému, v němž probíhá děj podle (6), lze použít k měření změn sledovaného systému působením teploty. Předpokládá se přitom, že sledování veličiny x je snazší než sledování změn původní veličiny z. Pro shodné číselné vyjadřování v specifických jednotkách R je nutno násobit rovnici (6) faktorem a podle

$$a\,f\,(t) = R\,(t) \tag{7}$$

$$a\,\frac{dx}{dt} = a\,f\,(t) \tag{8}$$

$$a\,\frac{dX}{dt} = R\,(t) \tag{9}$$

kde a je číselný faktor, dX změna veličiny $X = ax$.

Definujeme-li jednotku změny veličiny X působením standardní teploty t_0 po jednotku času, pak

$$\Delta X = \frac{\Delta x}{\Delta x^{\circ}} = \frac{f\,(t)}{f\,(t_0)}\Delta\tau = R\,(t)\,\Delta\tau \tag{10}$$

kde ΔX je změna veličiny X při teplotě t, t_0 standardní teplota, Δx změna veličiny x při teplotě t, Δx° změna veličiny x při teplotě t_0 za jednotku času.

Jako příklad přístroje podle rovnice (6) může sloužit teplotou ovládaný ventil se zařízením udávajícím množství proteklé kapaliny x, nebo přímo tenká kapilára, kterou protéká kapalina (její viskozita závisí na teplotě), opět doplněná o zařízení měřící množství proteklé kapaliny. Tento přístroj může měřit pouze změny systému se stejnou závislostí rychlosti změny na teplotě.

Univerzálním přístrojem je záznamový termograf s přiřazovačem $R\,(t)$, umožňujícím volbu libovolné závislosti $R\,(t)$.

V chemické kinetice se rychlost chemických reakcí popisuje rovnicí

$$r = \frac{dc}{d\tau} = k\,(T)\,\Pi\,c_i^{\nu_i} \tag{11}$$

kde r je reakční rychlost vyjádřená změnou koncentrace c_i složky i, $k\,(T)$ rychlostní konstanta závislá na teplotě, T teplota ve °K, V_i řád reakce vzhledem k složce i.

Rovnice (11) se zpravidla řeší převedením proměnných c_i na jedinou proměnnou y.

Existuje-li k funkci $\frac{1}{f\,(y)}$ primitivní funkce $F\,(y)$, můžeme rovnici (12) vyjádřit ve tvaru

$$\frac{dF\,(y)}{d\tau} = k\,(T), \tag{13}$$

což je současně rovnice tvaru (6). Jako přístroje k sledování změny systému působením teploty se může využít vhodná chemická reakce.

4. Různé způsoby vyjádření rychlosti reakce na teplotě

K vyjádření závislosti rychlostní konstanty na teplotě se v chemické kinetice používá vztahu

$$k\,(T) = A \exp\,(-E/RT), \tag{14}$$

kde A je frekvenční faktor, E aktivační energie, R plynová konstanta. V teorii pasterace se pro interval teplot 40—60 °C používá jednodušší vztahu

$$k\,(t) = K \exp\,\beta t, \tag{15}$$

kde K, β jsou konstanty.

Ze vztahu (10) pak plyne pro letální rychlost v specifických (pasteračních) jednotkách

$$L_T = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{333{,}15} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad \text{podle (14) a} \tag{16}$$

$$L_t = \exp\,[\beta\,(t - 60)] \quad \text{podle (15)} \tag{17}$$

Aktivační energie nemá u mikrobiologických reakcí stejný smysl jako u reakcí chemických, k charakterizaci teplotních závislostí se jí však používá.

Vzájemnou záměnu vztahů (14), (15) umožňuje skutečnost, že v teplotním intervalu přicházejícím v úvahu při pasteraci je rozdíl převrácených hodnot absolutní teploty, odpovídající 1 °C, přibližně konstantní.

Porovnáním směrnic závislostí (14), (15) se dospěje k

$$\frac{E}{R} \doteq \frac{\beta}{\Delta\,(1/T)}, \tag{18}$$

kde $\Delta\,(1/T)$ je průměrný rozdíl převrácených hodnot absolutních teplot připadajících na 1 °C v sledovaném intervalu teplot.

Letální křivce del Vecchiově odpovídá hodnota $\beta = 0{,}3316\ °C^{-1}$ a intervalu 40—60 °C, $\Delta\,(1/T) = 9{,}5853 \cdot 10^{-6}\ °K^{-1}\,°C^{-1}$. Potom lze vyčíslit hodnotu E pro pasteraci ($R = 8{,}31433\ JK^{-1}\,mol^{-1}$)

$$E_p \doteq 287{,}6\ kJ\ mol^{-1} \tag{19}$$

K sledování pasterace lze tedy použít chemické reakce s touto hodnotou aktivační energie. Ve starší literatuře jsou jednotky aktivační energie uvedeny v $kcal\,mol^{-1}$, v těchto jednotkách $E_p = 68{,}75\ kcal\ mol^{-1}$.

Pro porovnání uvádíme hodnoty letálních rychlostí pro teploty 40—60 °C vypočtené podle (16) a (17) (*tab. 1*).

Tabulka 1. Hodnoty letálních rychlostí L_t [vztah (17)] a L_T [vztah (16)]

Letální rychlost [PU min^{-1}]	Teplota [°C]				
	4	45	50	55	60
L_t	0,001	0,007	0,036	0,191	1,000
T_T	0,001	0,007	0,040	0,206	1,000

Tabulka 2. Hodnoty rychlosti kažení (RK) piva

t [°C]	RK [JK den^{-1}]	t [°C]	RK [JK den^{-1}]	t [°C]	RK [JK den^{-1}]	t [°C]	RK [JK den^{-1}]
5	0,35	10	0,50	15	0,71	20	1,00
6	0,38	11	0,54	16	0,76	21	1,07
7	0,41	12	0,57	17	0,81	22	1,15
8	0,44	13	0,62	18	0,87	23	1,23
9	0,47	14	0,66	19	0,93	23	1,32

Závislost $f(t)$ ze vztahu (6) nemusí mít exponenciální charakter. Např. systém s funkcí $f(t) = \Delta t$ by byl užitečný pro sledování dodaného tepla, neboť rychlost sdílení tepla je úměrná rozdílu teplot.

5. Praktické požadavky kladené na měřicí přístroj

V předešlých odstavcích jsme ukázali, že k sledování průběhu reakce závislé na teplotě lze použít systém, řídící se rovnicí (6). Jako míry stupně reakce lze použít empirických jednotek, volených obdobně jako pasterační jednotky.

Při konstrukci přístroje, umožňující posoudit stupeň sledované reakce podle nějaké jiné reakce závislé na teplotě, je nutno dbát dalších praktických omezení. Ve vhodných mezích se musí volit rychlost i doba měrné reakce.

Dále se obvykle požaduje, aby rychlost měrného děje nebo reakce byla nulová nebo velmi malá před vlastním měřením. Toho se dosáhne uchováním měrného systému při teplotě podstatně nižší, než je sledovaný interval teplot, teplotní spouští, která zahájí měrnou reakci teprve po dosažení vhodné teploty, nebo prostě časovou spouští. Podobně se měrná reakce zastaví.

Použití popsaného přístroje rozšiřuje možnost změny funkce u jednoho typu přístroje. U záznamového termografu se může snadno měnit přiřazení teplotní funkce, u chemických reakcí se může změny aktivační energie dosáhnout změnou reakčních podmínek, např. kyselosti apod.

6. Jednotky kažení piva

V praxi se popsaným způsobem mohou kontrolovat různé pochody závislé na teplotě a výsledky vyjadřovat rovněž ve specifických jednotkách.

Jako příklad může sloužit stanovení vlivu skladovacích podmínek na biologickou trvanlivost piva. Podle literárních údajů vzrůstá trvanlivost piva snížením teploty o 10 °C přibližně 2krát.

Trvanlivost piva se sleduje při 20 °C, je proto logické volit za jednotku kažení (*JK*) takový „účinek kažení", kterého se dosáhne působením teploty 20 °C za 1 den. K zkažení 10% piva odpovídajícího ČSN 56 6635 by bylo zapotřebí 7 *JK*, u 12% piva 10 *JK*. Pro hodnoty „rychlosti kažení" *RK* potom platí vztah

$$(20) \quad RK = \exp\,[0{,}1\,(t - 20)\ln 2] = 1{,}07177^{(t-20)}$$

Pro zajímavost udáváme hodnoty *RK* pro teploty 5 až 25 °C (*tab. 2*). Na základě tohoto vztahu lze sestrojit přístroj, který by kontroloval vhodnost skladovacích podmínek.

Podobně lze kontrolovat kažení jiných potravin, léků apod. Je zřejmé, že popsaná teorie poskytuje spolu s jednoduchými přístroji užitečnou pomůcku pro kontrolu skladovacích podmínek, vlivu teploty na výrobek při dopravě apod.

7. Chyba měrné reakce

Závěrem zbývá stanovit chybu, které se dopustíme, použijeme-li pro kontrolu změn probíhajících v systému působením teploty reakce s odlišnou závislostí rychlosti na teplotě.

Jako příklad uvažujme kontrolu pasterace měrnou reakcí s aktivační energií E, které odpovídá konstanta δ, mající obdobný význam jako β při pasteraci ($\beta = 0{,}3316\ °C^{-1}$).

Budeme-li sledovat účinek konstantní teploty t po dobu $\Delta\tau$, pak chyba Δ vyjádřená počtem pasteračních jednotek bude

$$(21) \quad \Delta(PU) = [\exp\beta\,(t - t_0) - \exp\delta\,(t - t_0)]\,\Delta\tau$$

a relativní chyba

$$(22) \quad \delta(PU) = 100\,[1 - \exp\,[\delta - \beta]\,(t - t_0)]\,\Delta\tau$$

Při ohřevu s proměnnou teplotou $t = t(\tau)$ přejdou výrazy ve vztazích (21) a (22) v příslušné integrály. Chyby pak lze odhadnout podle rozmezí teplot, v němž leží teploty teplotní křivky.

Literatura

[1] ŠAVEL, J.: Kvas. prům. **17**, 1971, s. 184
[2] ŠAVEL, J.: Brauwiss. **27**, 1974, s. 43—48
[3] SCRIBAN, R., CARUYER, O., NOEL, J.: Brauwiss. **22**, 1939, s. 400
[4] ŠROGL, J., KOPECKÝ, L.: Kvas. prům. **17**, 1971, s. 39—42.
[5] HAAS, G. J., FLEISCHMANN, J.: Wall. Lab. Comm. **20**, 1957, s. 15—22.
[6] HORN, H., PŘÍVORA, O., WEUFFEN, W.: Hanbuch der Desinfektionen und Sterilisation, Band II. Berlin 1973.
[7] WERNER, H. P., VUTUC, Ch.: Zbl. Bakt. Hyg., I. abt. Orig. B 155, 1972, s. 561—568.
[8] DEL VECCHIO, H. W., DAYHARSH, C. A., BASELT, F. C.: ASBC Proc. 1951, s. 45—52.

Seznam symbolů

Δz° číselná hodnota přiřazená standardní změně systému [spec. jedn.]
$\Delta\tau$ časový interval příslušný standardní změně při teplotě t [čas]
τ čas [čas]
t teplota [°C]
T teplota [°K]
R rychlost změny systému při teplotě t spec. jednotky čas^{-1}
Δz stupeň přeměny systému [spec. jedn.]
L_t letální rychlost [PU min^{-1}]
x veličina charakterizující stav systému
$f(t)$ závislost rychlosti změny veličiny x na teplotě
ΔX stupeň přeměny systému [spec. jedn.]
Δx° změna veličiny x při teplotě t za jednotku času
$k(T)$ rychlostní konstanta chemické reakce
c_i koncentrace složky i
v_i řád reakce vzhledem k složce i
A frekvenční faktor
E aktivační energie [J mol^{-1}]
R plynová konstanta [8,31433 J mol^{-1}]
$\Delta(1/T)$ střední rozdíl převrácených hodnot absolutních teplot vztažný na 1 °C [K^{-1} °C^{-1}]
RK rychlost kažení piva [JK]
JK jednotka kažení piva
$\Delta(PU)$ absolutní chyba při sledování pasteračního účinku [PU]
$\delta(PU)$ relativní chyba při sledování pasteračního účinku měrnou reakcí [%]
E_p aktivační energie pasterace

Šavel J.: Teorie přístroje k měření pasteračního účinku. Kvas. prům. **24**, 1978, č. 5, s. 99—102.

Článek uvádí podmínky, při nichž se může hodnotit děj nebo reakce závislá na teplotě podle dobře sledovatelné veličiny, jejíž rychlost rovněž závisí na teplotě.

Aktivační energie sledované a měrné reakce musí být přibližně stejné. Definují se specifické jednotky k určení stupně, do něhož reakce nebo děj dospěly při různých teplotách a časech. Jako příklad slouží pasterační jednotky. Vypočetla se aktivační energie pasterace E_p = 287,6 kJ mol^{-1}. Ke kontrole skladovacích podmínek byly zavedeny jednotky kažení (JK) a vypočtena „rychlost kažení" (biologická) (RK) piva v těchto jednotkách: $RK = 1{,}0718^{(t-20)}$, t je teplota ve °C. Diskutují se praktická omezení přístroje pro kontrolu změn závislých na teplotě a jeho chyby.

Шавел, Я.: Теоретические основы функции прибора для измерения эффективности пастеризации. Квас. прум. **24**, 1978, № 5, стр. 99—102.

В статье приведены условия, дающие возможность следить косвенно за ходом процессов и реакций, зависящих от температуры, посредством некоторой величины, также зависящей от температуры, допускающей, однако, удобное наблюдение. Энергия активации изучаемой реакции должна быть приблизительно сходной с энергией активации другой реакции, являющейся средством наблюдения. Автор вводит специфичные единицы дя определения состояния, в каком реакция или процесс находится при разных температурах и по истечении разных промежутков времени. Применение единиц показано на примере пастеризации. Была высчитана энергия активации пастеризации, составляющая E_p = 287,6 кдж. мол$^{-1}$. Для контроля условий складирования вводятся единицы порчи (JK), с помощью которых была расчитана скорость (RK) порчи пива ($RK = 1{,}01718^{(-20)}$, где t — температура в градусах Цельсия. Показаны пределы применения прибора на практике для изучения изменений, вызываемых температурой. Дается объективная оценка погрешности показаний прибора.

Šavel J.: Theoretical Fundamentals of an Instrument for Measuring Pasteurization Effects. Kvas. prům. **24**, 1978, No 5, pp. 99—102.

The article deals with the conditions, under which a process or reaction depending on temperature can be observed and evaluated by observing and appropriately selected quantity, which is easy to follow and depends also on the temperature. Activation energies of the studied and reference reactions must be roughly the same. The author introduces and defines special units indicating the stage of the reaction or process against different temperatures and time intervals. Pasteurization units are taken as an example. The calculated activation energy of pasteurization is E_p = 287,6 kJ.mol^{-1}. For evaluation of keeping qualities and storage conditions the author introduces the so-called deterioration units (JK). The deterioration rate of beer (RK) expressed in such units is $RK = 1{,}01718^{(t-20)}$ (t is the temperature in centigrade degrees). Limits in which the instrument can be used to study the changes depending on temperature and errors of measurements are briefly discussed in the closing parapraphs.

Šavel J.: Theorie des Aparates zur Messung des Pasteurisiereffektes. Kvas. prům. **24**, 1978, No. 5, S. 99—102.

In dem Artikel werden die Bedingungen angeführt, unter denen ein temperaturabhängiger Prozeß oder Reaktion nach einer gut verfolgbarer Größe bewertet werden kann, derer Geschwindigkeit gleichfalls von der Temperatur abhängt. Die Aktivationsenergie der verfolgten und der spezifischen Meßreaktion müssen ungefähr gleich sein. Definiert werden die spezifischen Einheiten zur Bestimmung des Stadium zu dem die Reaktion oder der Vergang bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten gelangt sind. Als Beispiel dienen die Pasteurisations-einheiten. Es wurde die Aktivationsenergie der Pasteuration E_p = 287,6 kJ mol^{-1} errechnet. Zur Kontrolle der Lagerbedingungen wurden die Verderbungseinheiten (JK) eingeführt und die „Verderbungsgeschwindigkeit" (RK) des Bieres in folgenden Einheiten errechnet: $RK = 1{,}01718^{(t-20)}$, t ist die Temperatur in °C. Es werden die praktischen Begrenzungen des Apparats zur Kontrolle der temperaturabhängigen Veränderungen sowie auch seine Fehler diskutiert.