Aplikácia Mitscherlichovho rastového zákona na priebeh kvasenia

In memoriam dr. inž. MAXMILIAN GÄRTNER

663.45 : 549.48

Z radov vedeckých pracovníkov oddelenia glycídov a biochémie Chemického ústavu SAV dňa 13. 11. 1960 vypadol po ťažkej chorobe dr. inž. M. Gärtner, ktorý dlho pôsobil v potravinárskom priemysle (kys. mliečna, cukor, glycerol, lieh) a je známy medzi iným aj podľa prác na poli matematickej formulácie biologických procesov. Z jeho pozostalosti pochádza tento príspevok z medzinárodného biometrického sympozia (Linz 1956), zapadajúci do oblasti biometrie v spojitosti s kvasným priemyslom, ktorý som z priateľského i pracovného vzťahu k zosnulému upravil do samostatnej publikácie, aby jeho tématika neušla pozornosti tých, ktorých sa týka.

D. Tomeček, hl. inž. v. v., Západoslovenský liehovarský priemysel, n. p., Leopoldov

Pre exaktné spracovanie kvasných pokusov je niekedy žiadúce vyjadriť kvasné krivky matematicky. Pri práci s biologickým materiálom často nachádzame súvislosti, ktorých priebeh sa dá unázorniť v podstate niektorou z dvoch kriviek uvedených na *obr. 1*, na súradnej osi so stupnicou času T a na osi poradníc so stupnicou výnosu y. Krivky sú veľmi podobné, až na to, že druhá má v počiatočnej oblasti inflexný bod. Tieto krivky boli dôkladne preskúmané v poľnohospodárskom výskume, kde sa s nimi stretneme ako s výnosovými zákonmi, ktoré *E. A. Mitscherlich* prebral tiež po stránke matematickej [1] a dospel k rovnici

$$\log\left(\sqrt[n]{A} - \sqrt[n]{y}\right) = \log \sqrt[n]{A} - cT$$

pričom A = maximálny výnos (t. j. hodnota, ku ktorej sa rastová krivka asymptoticky blíži), T = čas, y = výnos v čase T, n = počet faktorov, ktoré výnos ovplyvňujú, c = koeficient účinnosti. *M. Gärtner* vypracoval schému pre exaktný výpočet konštant výnosových zákonov [2, 3, 4], z ktorých sa pred štúdiom tejto publikácie odporúča prečítať najmä práca [2] a [3].

Priebeh alkoholického kvasenia

Z dvoch typov kriviek, znázornených na *obr. 1.* nájdeme druhú a niekedy aj prvý typ zastúpený v grafoch závislosti množstva kvasením vytvoreného etanolu y na čase T.

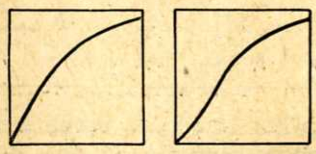
Ako príklad na prirovnanie priebehu kvasného procesu so zákonitosťou vyjadrenou v predom citovanej *Mitscherlichovej* rovnici nám poslúži kvasný pokus, prevedený zámerne pre tento účel *D. Tomečkom* (súkromné zdelenie z r. 1955, pozri *tabuľku 1*) v prevádzkových pomeroch a rozmeroch, pri doplnení 25 obj. dielov kvasničnej násady, t. j. kvasničného mlieka 8,8 % obj. alkoholovitosti zo separátora 75 obj. dielmi melasovej riediny naraz na 100 obj. dielov celej náplne, ktorá takto vykazovala 2,2 % obj. počiatočnú alkoholovitosť.

Pri vzraste rastlín, pre ktorý *Mitscherlich* zostavil rovnicu, je v čase $T = 0$ aj výnos $y = 0$; pri alkoholickom kvasení však v čase $T = 0$ zápara

Tabuľka 1

Pokusné výsledky (obj. % alkoholu)

Hod T	Obj. % alkoh. y	Hod T	Obj. % alkoh. y	Hod T	Obj. % alkoh. y
0	2,20	11	6,75	22	9,30
1	2,50	12	7,20	23	9,35
2	3,05	13	7,80	24	9,35
3	3,55	14	8,05	25	9,40
4	3,85	15	8,35	26	9,50
5	4,35	16	8,45	27	9,55
6	4,75	17	8,55	28	9,60
7	5,15	18	8,75	29	9,60
8	5,25	19	8,90	30	9,60
9	5,70	20	9,10		
10	6,25	21	9,25		



Obr. 1. Výnosové krivky

Usporiadanie hodnôt [y], resp. $\sqrt{[y]}$ pre výpočet hodnoty c *Tabuľka 2*

T	$[y]$	$\sqrt{[y]}$	$\sqrt{[y\cdot]}$	Spolupatriace hodnoty $\sqrt{[y]}$ a $\sqrt{[y\cdot]}$ pri																			
				$T = 6$										$T = 12$						$T = 18$			$T = 24$
0 6 12 18 24 30	0 2,55 5,00 6,55 7,15 7,40	0 1,5969 2,2361 2,5593 2,6740 2,7203	0 0 0 0 0 0	1	2	3	4							11	12	13				17	18		20
6 — 6 = 0 12 — 6 = 6 18 — 6 = 12 24 — 6 = 18 30 — 6 = 24		1,5969 2,2361 2,5593 2,6740 2,7203	1,5969 1,5969 1,5969 1,5969 1,5969	1				5	6	7				11			14	15		17		19	20
12 — 12 = 0 18 — 12 = 6 24 — 12 = 12 30 — 12 = 18		2,2361 2,5593 2,6740 2,7203	2,2361 2,2361 2,2361 2,2361		2			5			8	9			12		14		16		18	19	
18 — 18 = 0 24 — 18 = 6 30 — 18 = 12		2,5593 2,6740 2,7203	2,5593 2,5593 2,5593			3			6		8		10			13		15	16				
24 — 24 = 0 30 — 24 = 6		2,6740 2,7203	2,6740 2,6740				4			I		9	10										

Výpočet jednotlivých hodnôt c *Tabuľka 3*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\sqrt{[y\cdot]}$ $\sqrt{[y'\cdot]}$	1,5969 0	2,2361 0	2,5593 0	2,6740 0	2,2361 1,5969	2,5593 1,5969	2,6740 1,5969	2,5593 2,2361	2,6740 2,2361	2,6740 2,5593	1,5969 0	2,2361 0	2,5593 0
$\sqrt{[y\cdot]} - \sqrt{[y'\cdot]}$	1,5969	2,2361	2,5593	2,6740	0,6392	0,9624	1,0771	0,3232	0,4379	0,1147	1,5969	2,2361	2,5593
$\sqrt{[y]}$ $\sqrt{[y']}$	2,2361 1,5969	2,5593 1,5969	2,6740 1,5969	2,7203 1,5969	2,5593 2,2361	2,6740 2,2361	2,7203 2,2361	2,6740 2,5593	2,7203 2,5593	2,7203 2,6740	2,5593 2,2361	2,6740 2,2361	2,7203 2,2361
$\sqrt{[y]} - \sqrt{[y']}$	0,6392	0,9624	1,0771	1,1234	0,3232	0,4379	0,4842	0,1147	0,1610	0,0463	0,3232	0,4379	0,4842
$k. = \dfrac{\sqrt{[y\cdot]} - \sqrt{[y'\cdot]}}{\sqrt{[y]} - \sqrt{[y']}}$	2,4983	2,3235	2,3761	2,3803	1,9777	2,1978	2,2245	2,8178	2,7199	2,4773	4,9412	5,1064	5,2815
$\text{Log}\, k = c \,.\, T$	0,39764	0,36615	0,37587	0,37663	0,29616	0,34199	0,34723	0,44991	0,43455	0,39398	0,69383	0,70812	0,72276
T	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	12	12	12
$c = \text{Log}\, k : T$	0,0663	0,0610	0,0626	0,0628	0,0494	0,0570	0,0579	0,0750	0,0724	0,0657	0,0578	0,0590	0,0602

Pokračovanie tab. 3

14	15	16	17	18	19	20
2,2361 1,5969	2,5593 1,5969	2,5593 2,2361	1,5969 0	2,2361 0	2,2361 1,5969	1,5969 0
0,6392	0,9624	0,3232	1,5969	2,2361	0,6392	1,5969
2,6740 2,5593	2,7203 2,5593	2,7203 2,6740	2,6740 2,5593	2,7203 2,5593	2,7203 2,6740	2,7203 2,6740
0,1147	0,1610	0,0463	0,1147	0,1610	0,0463	0,0463
5,5728	5,9776	6,9806	13,922	13,889	13,806	34,490
0,74607	0,77653	0,84390	1,14370	1,14267	1,14007	1,53769
12	12	12	18	18	18	24
0,0622	0,0647	0,0703	0,0635	0,0635	0,0633	0,0641

už obsahuje určité násadou vnesené množstvo alkoholu (v našom prípade 2,2 obj. %). Preto rovnicu, ak ju chceme použiť pre náš účel, musíme upraviť.

Posuňme kvasnú krivku tak, aby vychádzala z bodu $y = 0$. Vtedy od každej hodnoty y odpočítame počiatočné množstvo alkoholu 2,2 obj. %, takže kvasná rovnica bude znieť:

$$\log\left(\sqrt[n]{A - a} - \sqrt[n]{y - a}\right) = \log \sqrt[n]{A - a} - c \,.\, T,$$

kde: A = maximálny možný obsah alkoholu na konci kvasenia (hodnota, ku ktorej sa kvasná krivka asymptoticky blíži), a = na začiatku kvasenia už prítomné množstvo alkoholu v zápare, y = obsah alkoholu v čase T, n = počet faktorov, ktoré kvasenie ovplyvňujú (?, problematické číslo, resp. problematická definícia), c = faktor účinnosti.

Nevýhodou tejto formulácie je, že počiatočná hodnota a sa považuje za bezchybnú (vypočítaná hodnota a = hodnote a, zistenej pokusom), čo nezodpovedá skutočnosti lebo je práve tak zaťažená chybami stanovenia, ako pokusne zistené hodnoty y. Viacerými paralelnými stanoveniami možno hodnotu a zistiť s určitou istotou, čím sa nevýhoda formulácie do určitej miery redukuje.

Tabuľka 4

Výpočet váženého stredu hodnoty c

	c podľa tab. 3	Váha G	c . G	0,062 . G	Rozdiel +	Rozdiel —
1	0,0663	4	0,2652	0,2480	0,0172	
2	0,0610	10	0,6100	0,6200		0,0100
3	0,0626	15	0,9390	0,9300	0,0090	
4	0,0628	19	1,1932	1,1780	0,0152	
5	0,0494	3	0,1482	0,1860		0,0378
6	0,0570	8	0,4560	0,4960		0,0400
7	0,0579	12	0,6948	0,7440		0,0492
8	0,0750	2	0,1500	0,1240	0,0260	
9	0,0724	6	0,4344	0,3720	0,0624	
10	0,0657	1	0,0657	0,0620	0,0037	
11	0,0578	4	0,2312	0,2480		0,0168
12	0,0590	10	0,5900	0,6200		0,0300
13	0,0602	15	0,9030	0,9300		0,0270
14	0,0622	3	0,1866	0,1860	0,0006	
15	0,0647	8	0,5176	0,4960	0,0216	
16	0,0703	2	0,1406	0,1240	0,0166	
17	0,0635	4	0,2540	0,2480	0,0060	
18	0,0635	10	0,6350	0,6200	0,0150	
19	0,0633	3	0,1899	0,1860	0,0039	
20	0,0641	4	0,2564	0,2480	0,0084	
		143	8,8608		0,2056	0,2108

$\underbrace{0{,}2056 \quad 0{,}2108}_{0{,}4164}$

8,8608 : 143 = *0,0620* = vážený stred hodnoty *c*. Na 143 hodnôt *c* pripadá súčet odchýlok 0,4164, teda na 20 hodnôt *c* súčet odchýlok 0,4164 . 20 : 143 = 0,0582.
Z toho se vypočíta stredná odchýlka (22) $\bar{m} = \pm 0{,}0008$.
Výsledok: *c = 0,0620 ± 0,0008.*

a) *Exaktný výpočet konštánt*

Aby sme pri vhodnom n, napr. $n = 2$, mohli používať schému pre výpočet c a A [2, 3], píšeme $y = (y) + a$, $A = (A) + a$, a prevádzame výpočty s hodnotami (y), resp. (A). V našom prípade je teda $(y) = y - 2{,}2$.

Keby sme v našom výpočte chceli brať do úvahy všetkých 31 meraní, by sme museli vypočítať 4060 jednotlivých hodnôt c a 435 jednotlivých hodnôt A, takže vyhodnocovanie pokusu by trvalo aj pri použití počítacieho stroja asi 1 mesiac. Z tohto dôvodu použijeme predbežne iba hodnoty meraní po čase 0, 6, 12, 18, 24 a 30 hodín. Pri šiestich hodnotách y môžeme výpočet previesť aj bez počítacieho stroja za 5 hodín, za predpokladu, že sme správne volili hodnotu n. Hodnoty, ktoré v našom výpočte použijeme, sú:

T	=	0	6	12	18	24	30
y	=	2,20	4,75	7,20	8,75	9,35	9,60
(y)	=	0,00	2,55	5,00	6,55	7,15	7,40

Najprv usporiadame hodnoty (y) pre výpočet hodnoty c (pozri *tabuľku 2*), potom prenesieme spolupatriace hodnoty (y), resp. ich druhé odmocniny a vypočítame jednotlivé hodnoty c (pozri *tabuľku 3*). Potom vypočítame vážený stred hodnoty c a jej strednú odchýlku (pozri *tabuľku 4*), potom hodnotu A so stredným kolísaním (pozri *tabuľku 5*), zostavíme kvasnú rovnicu, vypočítame jednotlivé hodnoty y a tieto porovnáme s pokusne zistenými (pozri *tabuľku 6*).

Tabuľka 6

Porovnanie pokusne zistených a vypočítaných hodnôt y (6členný rad)

Po čase T (hod.)	Obj. % alkoholu Pokus y	Obj. % alkoholu Výpočet y	Rozdiel +	Rozdiel —
0	2,20	2,20		
6	4,75	4,72		0,03
12	7,20	7,32	0,12	
18	8,75	8,69		0,06
24	9,35	9,33		0,02
30	9,60	9,61	0,01	
			0,13	0,11

$\underbrace{0{,}13 \quad 0{,}11}_{0{,}24}$

Kvasná rovnica (pre $n = 2$):

$$\log\left(\sqrt{9{,}816 - 2{,}20} - \sqrt{y - 2{,}20}\right) =$$
$$= \log \sqrt{9{,}816 - 2{,}20} - 0{,}062 \,.\, T,$$

alebo:

$$\log\left(2{,}7597 - \sqrt{y - 2{,}20}\right) = 0{,}44086 - 0{,}062 \,.\, T$$

Podľa tejto rovnice vypočítané hodnoty y sú zostavené do *tabuľky 6*.

Rozdiel $A - y$ po 30 hodinách $(9{,}82 - 9{,}61 = 0{,}21)$ by mohol zodpovedať alkoholu ekvivalentnému neskvasenému cukru.

Výpočet hodnoty A Tabuľka 5

T *)	$[y]$ *)	$\sqrt{[y]}$ *)	$\sqrt{[y.]}$ *)	$c \,.\, T = 0{,}062 \,.\, T$	$a \log cT$	$\sqrt{[A]}$ **)	$[A]$	A ***)	A +	A —
0	0	0	0	—	—	—	—	—		
6	2,55	1,5969	0	0,3720	2,3550	2,775	7,701	9,901	0,085	
12	5,00	2,2361	0	0,7440	5,5462	2,728	7,442	9,642		0,174
18	6,55	2,5593	0	1,1160	13,062	2,771	7,678	9,878	0,062	
24	7,15	2,6740	0	1,4880	30,761	2,764	7,640	9,840	0,024	
30	7,40	2,7203	0	1,8600	72,443	2,758	7,607	9,807		0,009
6 — 6 = 0		1,5969	1,5969	—	—	—	—	—		
12 — 6 = 6		2,2361	1,5969	0,3720	2,3550	2,708	7,333	9,533		0,283
18 — 6 = 12		2,5593	1,5969	0,7440	5,5462	2,771	7,678	9,878	0,062	
24 — 6 = 18		2,6740	1,5969	1,1160	13,062	2,763	7,634	9,834	0,018	
30 — 6 = 24		2,7203	1,5969	1,4880	30,761	2,758	7,607	9,807		0,009
12 — 12 = 0		2,2361	2,2361	—	—	—	—	—		
18 — 12 = 6		2,5593	2,2361	0,3720	2,3550	2,798	7,829	10,029	0,213	
24 — 12 = 12		2,6740	2,2361	0,7440	5,5462	2,770	7,673	9,873	0,057	
30 — 12 = 18		2,7203	2,2361	1,1160	13,062	2,760	7,618	9,818	0,002	
18 — 18 = 0		2,5593	2,5593	—	—	—	—	—		
24 — 18 = 6		2,6740	2,5593	0,3720	2,3550	2,759	7,612	9,812		0,004
30 — 18 = 12		2,7203	2,5593	0,7440	5,5462	2,756	7,598	9,798		0,018
24 — 24 = 0		2,6740	2,6740	—	—	—	—			
30 — 24 = 6		2,7203	2,6740	0,3720	2,3550	2,754	7,585	9,785		0,031
								9,816	0,523	0,528

$\underbrace{0{,}523 \quad 0{,}528}_{1{,}051}$

z toho $m = \pm 0{,}024$

*) Hodnoty T, $[y]$, $\sqrt{[y]}$, $\sqrt{[y.]}$ z tabulky 2.

**) $\sqrt{[A]} = (a \log cT \,.\, \sqrt{[y]} - \sqrt{[y]} - (a \log cT - 1)$

***) $A = [A] + 2{,}20$

$A = 9{,}816 \pm 0{,}024$

Čo nám hovorí rovnica, resp. hodnoty c a n? Koeficient účinnosti c je meradlom rýchlosti kvasenia. To môžeme zistiť, ak porovnáme čas, potrebný na dosiahnutie určitého obsahu alkoholu v zápare pri rôznych hodnotách koeficientu účinnosti, ale ináč rovnakých podmienkach.

Kvasná doba pri rôznych hodnotách c

$(A = 9{,}816,\ a = 2{,}20,\ n = 2)$

Odvodenú kvasnú rovnicu riešime podľa T, čím dostaneme:

$$T = [0{,}44086 - \log(2{,}7597 - \sqrt{y - 2{,}20})] : c\,.$$

Dosaďme pre c napríklad hodnoty 0,031, 0,062, 0,093, a vypočítajme kvasnú dobu pre niektoré hodnoty y, napríklad pre 3,5, 5,0, 6,5, 8,0, 9,5 objemových percent alkoholu; dostaneme:

pre c = 0,031,

pri y =	3,5	5,0	6,5	8,0	9,5	obj. % alkoholu,
je T =	7,5	13,1	19,5	28,9	54,1	hodín;

pre c = 0,062,

pri y =	3,5	5,0	6,5	8,0	9,5	obj. % alkoholu,
je T =	3,7	6,5	9,7	14,4	27,1	hodín;

pre c = 0,093,

pri y =	3,5	5,0	6,5	8,0	9,5	obj. % alkoholu,
je T =	2,5	4,4	6,5	9,6	18,0	hodín.

Pri nízkom koeficiente účinnosti kvasenie prebieha pomaly, pri vysokom rýchle. T a c sú v obrátenom pomere. Pri kvasení zápary na určitý obsah alkoholu je kvasná doba (za ináč rovnakých podmienok) s koeficientom účinnosti c = 0,031 dvojnásobná ako pri c = 0,062 a pri c = 0,062 jeden a polkrát tak dlhá ako pri c = 0,098.

Hodnotu n nemôžeme takto jednoznačne definovať (pozri *Mitscherlich* [1]). Pri voľnejších predstavách o hodnote n môžeme pripustiť, že n znamená počet faktorov, ktoré ovplyvňujú produkciu alkoholu. Ak pripustíme, že kvasnú krivku najviac ovplyvňuje narastanie povrchu kvasničných buniek, pokles koncentrácie cukru a teplota, by v našej rovnici malo vystupovať n = 3. Vzhľadom na to, že sme pri n = 2 našli dobrý súhlas hodnôt y vypočítaných z kvasnej rovnice a hodnôt y zistených pokusne, predpokladáme, že dva rastové (kvasné) faktory prevládajú svojím účinkom, pričom tretí faktor je pre kvasenie menej významný. Tak napríklad vysvetľuje *Mitscherlich* skutočnosť, že pri poľnohospodárskych pokusoch vystačíme skoro vždy s hodnotou n = 2, ktorá predstavuje prevládajúce rastové faktory teplo a svetlo.

Pri poľnohospodárskych pokusoch, ktoré publikoval *Mitscherlich* a ktoré sme spracovali podľa schémy, sme vždy vystačili s celočíselnou hodnotou n (2 alebo 3). Iba v jednom prípade sme našli hodnotu n = 1,55. Súčty odchýlok hodnôt vypočítaných od hodnôt pokusne zistených, ako aj súčty ich štvorcov sa navzájom nelíšili, keď sme za n použili v prvom prípade hodnotu 1,55 a v druhom prípade hodnotu 2. n = 1,55 sa tak dá vysvetliť nepresnosťou pokusu.

Treba ešte zistiť vplyv hodnoty n na kvasnú dobu.

Kvasná doba pri rôznych hodnotách n

$(A = 9{,}816,\ a = 2{,}20,\ c = 0{,}062)$

pre n = 2,

$$T = [0{,}44086 - \log(2{,}7597 - \sqrt{y - 2{,}20})] : 0{,}062$$

pri y =	3,5	5,0	6,5	8,0	9,5	obj. % alkoholu,
je T =	3,7	6,5	9,7	14,4	27,1	hodín;

pre n = 3,

$$T = [0{,}29391 - \log(1{,}9675 - \sqrt[3]{y - 2{,}20})] : 0{,}062$$

pri y =	3,5	5,0	6,5	8,0	9,5	obj. % alkoholu,
je T =	5,7	8,8	12,3	17,1	29,9	hodín;

pre n = 4,

$$T = [0{,}22043 - \log(1{,}6612 - \sqrt[4]{y - 2{,}20})] : 0{,}062$$

pri y =	3,5	5,0	6,5	8,0	9,5	obj. % alkoholu,
je T =	7,2	10,6	14,1	19,1	31,9	hodín.

Časové rozdiely:

y =	3,5	5,0	6,5	8,0	9,5	obj. % alkoh.
pre (n = 3) mínus (n = 2)	2,0	2,3	2,6	2,7	2,8	hodín
pre (n = 4) mínus (n = 3)	1,5	1,8	1,8	2,0	2,0	hodín

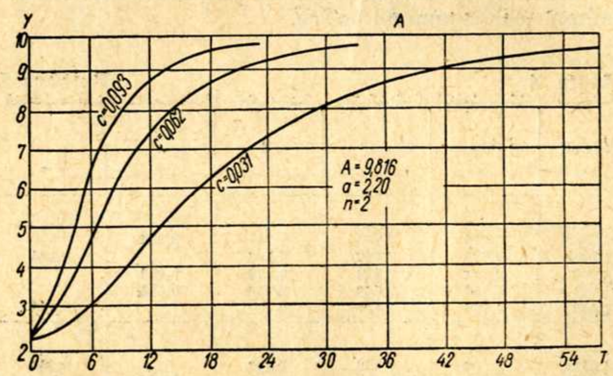
Časový rozdiel, ktorý je pri rovnakom koeficiente účinnosti c zapríčinený vyššou hodnotou n, sa najmarkantnejšie prejaví hneď na začiatku kvasenia, takže ku koncu kvasenia sa tento rozdiel len málo zvýši. V našom prípade (pri A = 9,82, a = 2,20, c = 0,062, n = 2) by bola zápara vykvasená asi o 2¾ hodiny neskoršie (t. j. asi o 10 % z celkovej kvasnej doby), keby sme namiesto hodnoty n = 2 použili hodnotu n = 3. Môžeme teda povedať, že pri rovnakom koeficiente účinnosti hodnota n len málo ovplyvňuje kvasnú dobu. Kvasná doba závisí hlavne na koeficiente účinnosti c, ako to ukazuje *obr. 2.*

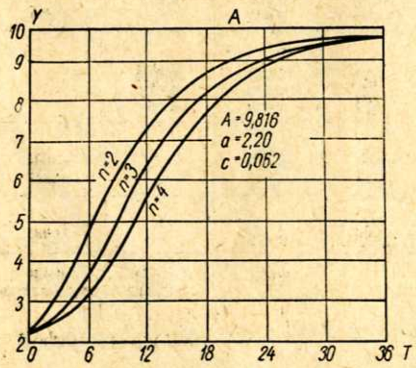
Aby sme sa vyhli náhodnému výberu časových intervalov použitých v predchádzajúcom výpočte, prevedieme výpočet ešte pre tieto časové intervaly:

T = 0 — 5 — 10 — 15 — 25 — 30	(7členný rad),
T = 0 — 7 — 14 — 21 — 28	(5členný rad),
T = 0 — 10 — 20 — 30	(4členný rad),
T = 0 — 15 — 30	(3členný rad).

Váhy jednotlivých hodnôt c sú:

pri sedemčlennom rade: 5, 12, 18, 23, 27, 4, 10, 15, 19, 3,





Obr. 2.

Pokusne zistené a vypočítané hodnoty y (7, 5, 4, 3členný rad) *Tabuľka 7*

pre T	=	0	5	10	15	20	25	30	hodín	$A = 9{,}781 \pm 0{,}060$	7 členný rad
y nájdené	=	2,20	4,35	6,25	8,35	9,10	9,40	9,60	obj. % alkoholu	$a = 2{,}20$	
y vypočítané	=	2,20	4,26	6,70	8,20	9,00	9,40	9,60	,, ,, ,,	$c = 0{,}0639 \pm 0{,}0020$	
rozdiel	=	0,00	— 0,09	+ 0,45	— 0,15	— 0,10	0,00	0,00		$n = 2$	
		$\pm$ 0,79									
pre T	=	0	7	14	21	28	hodín			$A = 9{,}879 \pm 0{,}051$	5 členný rad
y nájdené	=	2,20	5,15	8,05	9,25	9,60	obj. % alkoholu			$a = 2{,}20$	
y vypočítané	=	2,20	5,34	8,02	9,18	9,62	,, ,, ,,			$c = 0{,}0633 \pm 0{,}0019$	
rozdiel	=	0,00	+ 0,19	— 0,03	— 0,07	+ 0,02				$n = 2$	
		$\pm$ 0,31									
pre T	=	0	10	20	30	hodín				$A = 9{,}865 \pm 0{,}104$	4 členný rad
y nájdené	=	2,20	6,25	9,10	9,60	obj. % alkoholu				$a = 2{,}20$	
y vypočítané	=	2,20	6,50	8,93	9,62	,, ,, ,,				$c = 0{,}0600 \pm 0{,}0046$	
rozdiel	=	0,00	+ 0,25	— 0,17	+ 0,02					$n = 2$	
		$\pm$ 0,44									
pre T	=	0	15	30						$A = 9{,}741 \pm 0{,}000$	3 členný rad
y nájdené	=	2,20	8,35	9,60						$a = 2{,}20$	
y vypočítané	=	2,20	8,35	9,60						$c = 0{,}0676$	
rozdiel	=	0,00	0,00	0,00						$n = 2$	
		0									

Výsledky prepočtu 6 členného radu sú zostavené v tab. 6.

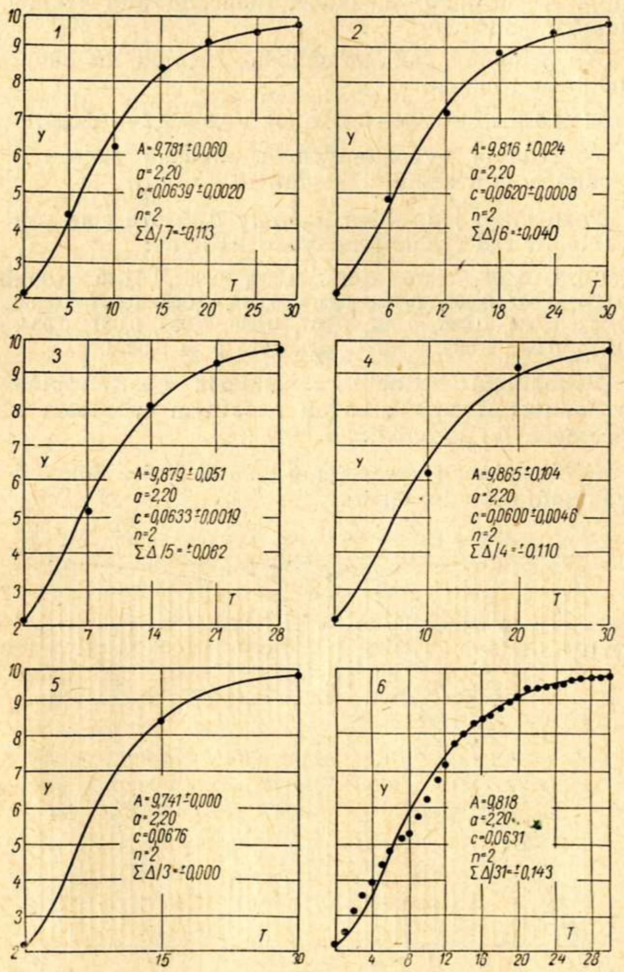
8, 12, 2, 6, 1, 5, 12, 18, 23, 4, 10, 15, 3, 8, 2, 5, 12, 18, 4, 10, 3, 5, 12, 4, 5;

pri päťčlennom rade: 3, 8, 12, 2, 6, 1, 3, 8, 2, 3;

pri štvorčlennom rade: 2, 6, 1, 2. Váhy hodnôt c pre šesťčlenný rad sú uvedené v *tabuľke 4.*

Výsledky výpočtov sú uvedené v *tabuľke 7* a na *obr. 3.*

Hodnoty A a c, ktoré sme pre týchto päť radov vypočítali, sú v medziach odchýlok prakticky rovnaké a krivky priliehajú dobre k hodnotám experimentálne zisteným, takže môžeme presnosť výpočtu považovať za zaistenú. Hodnoty A a c môžeme preto s určitou istotou určiť aj pre celý 31-členný rad. Vidíme však, že pre presné stanovenie konštánt je správnejšie experimentálne zistiť s čo najväčšou presnosťou niekoľko bodov krivky (napr. 5 až 6) paralelnými pokusmi, ako robiť jednotlivé stanovenia v krátkych časových intervaloch. Je samozrejmé, že vypočítané hodnoty A a c budú mať tým väčšiu váhu, z čím väčšieho počtu členov spracovaného radu sme ich vypočítali. Hodnoty A a c pre 31členný rad počítame takto:



Obr. 3.

Počet členov	A	c	Počet členov A	Počet členov c
7	9,781	0,0639	68,467	0,4473
6	9,816	0,0620	58,896	0,3720
5	9,879	0,0633	49,395	0,3165
4	9,865	0,0600	39,460	0,2400
3	9,741	0,0676	29,223	0,2028
25			245,441	1,5786

Tabuľka 8

Pokusne zistené a vypočítané hodnoty y (31členný rad)

Hod T	y Pokus	y Výpoč.	Δ +	Δ —	Hod T	y Pokus	y Výpoč.	Δ +	Δ —
0	2,20	2,20			16	8,45	8,40		0,05
1	2,50	2,34		0,16	17	8,55	8,58	0,03	
2	3,05	2,68		0,37	18	8,75	8,74		0,01
3	3,55	3,15		0,40	19	8,90	8,88		0,02
4	3,85	3,68		0,17	20	9,10	9,00		0,10
5	4,35	4,23		0,12	21	9,25	9,11		0,14
6	4,75	4,78	0,03		22	9,30	9,21		0,09
7	5,15	5,31	0,16		23	9,35	9,29		0,06
8	5,25	5,80	0,55		24	9,35	9,36	0,01	
9	5,70	6,25	0,55		25	9,40	9,42	0,02	
10	6,25	6,67	0,42		26	9,50	9,47		0,03
11	6,75	7,05	0,30		27	9,55	9,52		0,03
12	7,20	7,38	0,18		28	9,60	9,56		0,04
13	7,80	7,69		0,11	29	9,60	9,59		0,01
14	8,05	7,96		0,09	30	9,60	9,62	0,02	
15	8,35	8,20		0,15					
								2,27	2,15
								4,42	

$$A = 245{,}441 : 25 = 9{,}818, \quad c = 1{,}5786 : 25 = 0{,}0631.$$

Hodnoty $A = 9{,}818$, $a = 2{,}20$, $c = 0{,}0631$, $n = 2$ dosadíme do kvasnej rovnice a vypočítame hodnoty y pre 31členný rad. Výsledky sú zostavené do *tabuľky 8* a zobrazuje ich šiesta krivka na *obr. 3.*

Mitscherlichovou formuláciou, ktorá dáva krivke vždy hladký priebeh, samozrejme nemôžeme vysvetliť odchýlenie pokusne zistených hodnôt y po asi 7 hodinách kvasenia (pozri *obr. 3*, 6. krivka). Náš výpočet nehovorí nám viac ako to, že rastový zákon v tvare *Mitscherlichovej* rovnice se dá aplikovať na alkoholické kvasenie, že konštanty možno exaktne zistiť podľa *Gärtnerom* vypracovanej schémy, že koeficient účinnosti je v našom príklade 0,063, a konečne, že dva rastové faktory sú rozhodujúce pre tvar krivky (ak predpokládame, že príčinu môžeme vysvetliť tak, ako ju vysvetľuje *Mitscherlich* pre rast rastlín, a že *Mitscherlichova* predstava o dvoch prevládajúcich faktoroch vôbec zodpovedá skutočnosti.

Ak by sa mal výsledný koeficient účinnosti rozdeliť na viaceré komponenty, aby sa museli vystriedať rôzne variácie pokusov (zistenie vplyvu zmien jedného alebo viacerých faktorov na konštanty c, n, prípadne A).

b) *Grafický výpočet konštánt*

Aj keby matematická formulácia priebehu kvasenia mala význam pre prax, by exaktný výpočet konštánt rovnice, pôvodne vypracovaný pre poľnohospodárske pokusy [2, 3], neprišiel do úvahy pre jeho zdĺhavosť. Veľmi rýchly grafický spôsob stanovenia konštánt je možný nasledovne:

Zhotovíme šablónu. Na pauzovací papier na os poradníc nanesieme hodnoty (y) v % maximálnej hodnoty (A) a na os súradnú čas T. Potom nakreslíme krivky pre rôzne koeficienty účinnosti pri $n = 2$. Krivky vypočítame podľa rovnice

$$\log [\sqrt{100} - \sqrt{(y\%)}] = \log \sqrt{100} - c \,.\, T, \text{ t. j}$$

$$\log [10 - \sqrt{(y\%)}] = 1 - c \,.\, T$$

Pre zhotovenie šablóny slúžili nám tieto hodnoty:

$c = 0,08$

T =	0	6	12	18	24	30
$(y\%)$ =	0	44,8	79,4	92,9	97,6	99,3

$c = 0,07$

T =	0	6	12	18	24	30
$(y\%)$ =	0	38,4	73,2	89,4	96,0	98,5

$c = 0,06$

T =	0	6	12	18	24	30	36
$(y\%)$ =	0	31,8	65,5	84,1	92,9	97,0	98,6

$c = 0,05$

T =	0	6	12	18	24	30	36	42
$(y\%)$ =	0	24,9	56,1	76,5	87,8	93,8	97,0	98,5

$c = 0,04$

T =	0	6	12	18	24	30	36	42	48	54
$(y\%)$ =	0	18,0	44,7	65,5	79,4	87,8	92,9	95,9	97,6	98,6

Hodnoty A a c stanovíme takto:

Pokusne zistené hodnoty y v závislosti na čase nanesieme na milimetrový papier. Získané hodnoty voľne spojíme krivkou, pričom približne odhadneme maximálnu hodnotu A. Od tejto hodnoty A odčítame hodnotu a a dostaneme hodnotu (A). Ďalej počítame jednotlivé hodnoty (y) v percentách hodnoty (A). Tieto nanesieme do siete súradníc, ktorá má rovnaké delenie ako šablóna. Šablónu položíme na graf na milimetrovom papieri a pre jednotlivé hodnoty $(y\%)$ zistíme príslušné hodnoty c. Hodnota c je priemerom z týchto jednotlivých hodnôt.

Pri našom pokuse vystačíme so šablónou pre $n = 2$ (pozri *obr. 4*). Rovnica pre $n = 3$ by bola:

$$\log [\sqrt[3]{100} - \sqrt[3]{(y\%)}] = \log \sqrt[3]{100} - c \,.\, T$$

alebo

$$\log [4,6416 - \sqrt[3]{(y\%)}] = 0,66667 - c \,.\, T$$

Rovnica pre šablónu pre $n = 2,5$ by bola:

$$\log [6,3096 - \sqrt[2,5]{(y\%)}] = 0,8 - c \,.\, T$$

Príklad:

Uvedený pokus, 7členný rad. Grafickou extrapoláciou zistíme $A = 9,8$. $(A) = 9,8 - 2,2 = 7,6 = 100\ \%$.

T =	0	5	10	15	20	25	30
y =	2,20	4,35	6,25	8,35	9,10	9,40	9,60
a =	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
(y) =	0	2,15	4,05	6,16	6,90	7,20	7,40
$(y\%)$ =	0	28,3	53,3	80,9	90,8	94,7	97,4

Pomocou šablóny zistíme: $c = 0,066$, 0,057, 0,065, 0,066, 0,062, 0,061; priemerná hodnota $c = 0,063$.

Kvasná rovnica znie:

$$\log (\sqrt{9,8 - 2,2} - \sqrt{y - 2,2}) = \log \sqrt{9,8 - 2,2} - 0,063 \,.\, T,$$

$$\text{t. j. } \log (2,7568 - \sqrt{y - 2,2}) = 0,44041 - 0,063 \,.\, T$$

Porovnanie vypočítaných a pokusne nájdených hodnôt y je v *tabuľke 9*.

Grafický výpočet dáva prakticky rovnaké výsledky ako exaktný výpočet (pozri *tabuľku 7*). Čas potrebný na spracovanie 7členného radu je asi ½ hodiny oproti asi 10 hodinám potrebným pre exaktný výpočet. 31členný rad sa dá podľa grafickej metódy spracovať za asi 3,5 hodiny, pri použití exaktného výpočtu za asi 1 mesiac.

Rýchla metóda sa dá s úspechom používať, ak je zápara dobre vykvasená, takže sa pri stanovení A (grafickou extrapoláciou) nedopustíme veľkej chyby. Pri poľnohospodárskych pokusoch, kde sa hodnota A dosahuje zriedkavo, nemožno túto rýchlu metódu používať.

Ak 31členný rad spracujeme rýchlou metódou, nájdeme rovnicu:

$$\log (\sqrt{9,8 - 2,2} - \sqrt{y - 2,2}) = \log \sqrt{9,8 - 2,2} - 0,0634 \,.\, T$$

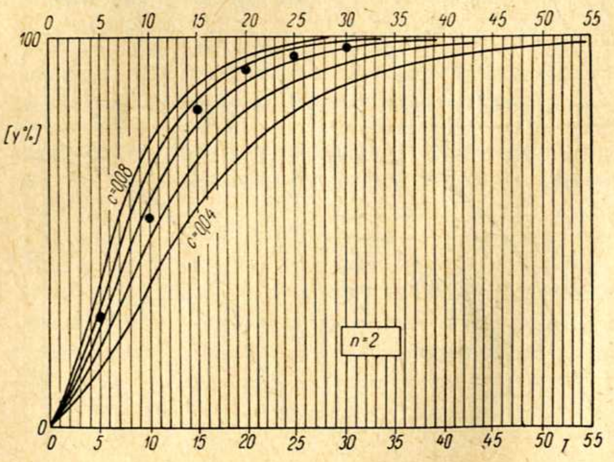
Porovnanie vypočítaných a pokusne zistených hodnôt y je uvedené v *tabuľke 10*.

Poznámka: jednotlivé hodnoty c, ktoré sme pre 31členný rad rýchlou metódou zistili, sú:

0,070, 0,070, 0,075, 0,066, 0,066, 0,062, 0,060, 0,054, 0,054, 0 057, 0,059, 0,060, 0,064, 0,064, 0,065, 0,064, 0,062, 0,062, 0,064, 0,066, 0,067, 0,067, 0,066, 0,063, 0,061, 0,064, 0,064, 0,064, 0,062, 0,061; v priemere $c = 0,0634$.

Vypočítané hodnoty y súhlasia skoro úplne s hodnotami, vypočítanými exaktným spôsobom a zostavenými do *tabuľky 8*.

Kvôli úplnosti spracujeme ešte 6, 5, 4 a 3členný rad podľa rýchlej metódy.



Obr. 4.

Výsledky:

6členný rad

$T =$	0	6	12	18	24	30	$A = 9{,}8$
y nájd. $=$	2,20	4,75	7,20	8,75	9,35	9,60	$a = 2{,}2$
y vypoč. $=$	2,20	4,69	7,28	8,66	9,30	9,59	$c = 0{,}0616$
$\Delta =$	0,00	-0,06	+0,08	-0,09	-0,05	-0,01	$n = 2$

$\Sigma\Delta = \pm 0{,}29$

5členný rad

$T =$	0	7	14	21	28	$A = 9{,}9$
y nájd. $=$	2,20	5,15	8,05	9,25	9,60	$a = 2{,}2$
y vypoč. $=$	2,20	5,29	7,97	9,15	9,62	$c = 0{,}0623$
$\Delta =$	0,00	+0,14	—0,08	—0,10	+0,02	$n = 2$

$\Sigma\Delta = \pm 0{,}34$

4členný rad

$T =$	0	10	20	30	$A = 9{,}9$
y nájd. $=$	2,20	6,25	9,10	9,60	$a = 2{,}2$
y vypoč. $=$	2,20	6,43	8,90	9,63	$c = 0{,}0587$
$\Delta =$	0,00	+0,18	—0,20	+0,03	$n = 2$

$\Sigma\Delta = \pm 0{,}41$

3členný rad

$T =$	0	15	30	$A = 9{,}7$
y nájd. $=$	2,20	8,35	9,60	$a = 2{,}2$
y vypoč. $=$	2,20	8,30	9,56	$c = 0{,}0670$
$\Delta =$	0,00	—0,05	—0,04	$n = 2$

$\Sigma\Delta = \pm 0{,}09$

Výsledky dobre súhlasia s extraktným výpočtom, pozri *tabuľky 6* a *7*.

So šablónou sa dá pracovať aj tak, že jednotlivé hodnoty c pre príslušné T odpichujeme kružidlom. Bez šablóny sa nemôžeme zaobísť, lebo ju potrebujeme aj pre rýchle stanovenie hodnoty n. Hodnoty $(y\%)$ spojíme voľne rukou, čím dostaneme približný tvar krivky. Zo šablón pre rôzne n vyhľadáme tú, ktorá sa najlepšie kryje s nakreslenou krivkou, čím zistíme príslušnú hodnotu n a zároveň aj hodnotu c.

Stanovenie hodnoty A extrapoláciou nie je u kvasných pokusov obtiažne, ako tomu býva napr. u poľnohospodárskych pokusov. V prípade neistoty musíme najvhodnejšiu hodnotu A zistiť preskúšaním rôznych hodnôt A. Pritom nie je potrebné vypočítať hodnoty y; stačí, keď zistíme hodnoty c. Správna je hodnota c s najmenšou priemernou percentuálnou odchýlkou.

Príklad:

Chceme zistiť, či sme maximálnu hodnotu $A = 9{,}8$ pri 6člennom rade správne zistili.

V našom pokuse se dá hodnota A zistiť s presnosťou asi 0,1. Vyskúšame preto hodnoty $A = 9{,}9$, 9,8, 9,7 nasledovne:

Tabuľka 9

Pokusne zistené a vypočítané hodnoty y (7členný rad), grafická metóda

T	y Pokus	y Výpočet	Δ +	Δ —
0	2,20	2,20		
5	4,35	4,22		0,13
10	6,25	6,66	0,41	
15	8,35	8,18		0,17
20	9,10	8,99		0,11
25	9,40	9,40		
30	9,60	9,61	0,01	
			0,42	0,41
			0,83	

Tabuľka 10

Pokusne zistené a vypočítané hodnoty y (31členný rad), grafická metóda

Hod T	y Pokus	y Výpoč.	Δ +	Δ —	Hod T	y Pokus	y Výpoč.	Δ +	Δ —
0	2,20	2,20			16	8,45	8,40		0,05
1	2,50	2,34		0,16	17	8,55	8,57	0,02	
2	3,05	2,69		0,36	18	8,75	8,74		0,01
3	3,55	3,16		0,39	19	8,90	8,88		0,02
4	3,85	3,69		0,16	20	9,10	9,00		0,10
5	4,35	4,24		0,11	21	9,25	9,10		0,15
6	4,75	4,79	0,04		22	9,30	9,20		0,10
7	5,15	5,32	0,17		23	9,35	9,28		0,07
8	5,25	5,81	0,56		24	9,35	9,35	0,00	
9	5,70	6,27	0,57		25	9,40	9,41	0,01	
10	6,25	6,68	0,43		26	9,50	9,46		0,04
11	6,75	7,05	0,30		27	9,55	9,51		0,04
12	7,20	7,39	0,19		28	9,60	9,55		0,05
13	7,80	7,70		0,10	29	9,60	9,58		0,02
14	8,05	7,96		0,09	30	9,60	9,61	0,01	
15	8,35	8,19		0,16					
								2,30	2,18
								4,48	

$A = 9{,}9\ (A) = 9{,}9 - 2{,}2 = 7{,}7 = 100\ \%$

$T =$	0	6	12	18	24	30
$y =$	2,20	4,75	7,20	8,75	9,35	9,60
$a =$	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
$(y) =$	0	2,55	5,00	6,55	7,15	7,40
$(y\%) =$	0	33,1	64,9	85,1	92,9	96,1
$c =$	—	0,061	0,059	0,061	0,060	0,058

$c\varnothing = 0{,}0598 \pm 0{,}00104$, t. j. $\pm 1{,}7\ \%$.

$A = 9{,}8\ (A) = 9{,}8 - 2{,}2 = 7{,}6 = 100\ \%$

$T =$	0	6	12	18	24	30
$(y\%) =$	0	33,6	65,8	86,2	94,1	97,4
$c =$	—	0,062	0,060	0,063	0,063	0,063

$c\varnothing = 0{,}0622 \pm 0{,}00096$, t. j. $\pm 1{,}5\ \%$.*)

$A = 9{,}7\ (A) = 9{,}7 - 2{,}2 = 7{,}5 = 100\ \%$

*) Poznámka: Hodnota c je o niečo presnejšia ako sme ju zistili na strane 270, lebo bola zistená odpichovadlom.

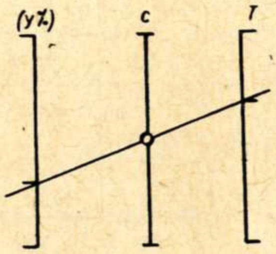
Hodnoty y pri rôznych hodnotách A — *Tabuľka 11*

T	nájdené y	vypočítané y pri $A = 9{,}9$ *)	Δ +	Δ —	pri $A = 9{,}8$ **)	Δ +	Δ —	pri $A = 9{,}7$ ***)	Δ +	Δ —
0	2,20	2,20			2,20			2,20		
6	4,75	4,64		0,11	4,73		0,02	4,84	0,09	
12	7,20	7,24	0,04		7,32	0,12		7,42	0,22	
18	8,75	8,66		0,09	8,69		0,06	8,73		0,02
24	9,35	9,35			9,32		0,03	9,30		0,05
30	9,60	9,65	0,05		9,59		0,01	9,54		0,06
			0,09	0,20		0,12	0,12		0,31	0,13
			0,29			0,24			0,44	

*) $a = 2{,}2$, $c = 0{,}0598$, $n = 2$
**) $a = 2{,}2$, $c = 0{,}0622$, $n = 2$
***) $a = 2{,}2$, $c = 0{,}0652$, $n = 2$

$T =$	0	6	12	18	24	30
$(y\%) =$	0	34,0	66,7	87,3	95,3	98,7
$c =$	—	0,063	0,061	0,065	0,067	0,070

$c\varnothing$ = 0,0652 ± 0,00132, t. j. ±2,0 %.



Obr. 5.

Porovnanie pokusne zistených a vypočítaných hodnôt y ukazuje, že sme maximálnu hodnotu A volili správne (A = 9,8), pozri *tabuľku 11*.

Najpresnejšie stanovenie hodnoty c by bolo možné pomocou nomogramu (pozri *obr. 5*). Konštrukcia nomogramu pre $n = 2$ by vyžadovala premenu rovnice $\log [10 - \sqrt{y\%}] = 1 - c \cdot T$ do tvaru

$$\underbrace{\log c}_{\text{škála } c} = \underbrace{\log \left[1 - \log \left[10 - \sqrt{(y\%)}\right]\right]}_{\text{škála } (y\%)} - \underbrace{\log T}_{\text{škála } T}$$

Záver

Na priebehu normálneho prevádzkového kvasenia, prevedeného úmyselne v širokých medziach počiatočnej a konečnej alkoholovitosti bolo dokázané, že *Mitscherlichova* formulácia rastového zákona platí aj na alkoholické kvasenie.

Pri postupe dokazovania sa vyskytla príležitosť k prevedení exaktného spôsobu stanovenia konštánt *Mitscherlichovej* rovnice výpočtom, ako aj k ich určeniu skrátenou grafickou metódou, vhodnou pre praktické použitie.

Literatúra

[1] Mitscherlich E. A.: Ertragsgesetze, Berlin 1956.

[2] Gärtner M.: Zákon o účinnosti rastových faktorov a exaktný výpočet jeho konštánt, Bratislava 1956.

[3] Gärtner M.: K exaktnému výpočtu konštánt výnosových zákonov, Poľnohospodárstvo 5, 278 (1958).

[4] Gärtner M.: Eine exakte Berechnung der Konstanten der Ertagsgesetze auf Grund düngungstechnischer Überlegungen, Statistische Vierteljahresschrift (Wien), zv. X., zoš. 1/2, 79 (1957).

Došlo do redakce 5. 7. 1961.

ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА РОСТА МИТШЕРЛИХА ДЛЯ ОБЪЯСНЕНИЯ ХОДА ФЕРМЕНТАЦИИ

Автор статьи подготовил для публикации последнюю работу М. Гэртнера. Гэртнер попытался воспользоваться вторым законом Митшерлиха, выражающим зависимость между временем и количеством образующихся органических веществ, при изучении кривых, показывающих ход ферментационных процессов. Ему удалось разработать аналитический и графический методы расчета постоянных входящих в управления Митшерлиха. Графический метод отличается малой затратой времени и достаточной для практических целей точностью.

APPLIKATION DES MITSCHERLICHSCHEN WACHSTUMSGESETZES AUF DEN GÄRUNGSVERLAUF

Der Verfasser veröffentlicht die letzte Arbeit M. Gärtners, der das zweite Mitscherlichsche Gesetz (das Zeit-Ausbeute-Gesetz) bei dem Studium des Verlaufes der Gärungskurven applizierte. Es ist ihm gelungen eine geeignete Methode zum Errechnen der Konstanten der Mitscherlichschen Gleichung zu finden und zwar auf mathematischem und auch graphischem Wege. Die graphische Methode ist schnell, genügend präzis und in der Praxis gut anwendbar.

APPLICATION OF THE MITSCHERLICH GROWTH LAW TO FERMENTATION

The author has supplemented the latest work of M. Gaertner and prepared it for publishing. Gaertner was the first to try to apply the second Mitscherlich law, expressing the time-to-yield relation, to fermentation phenomena and to study of fermentation curves. He succeeded in finding mathematical and graphical methods for determining constants of the Mitscherlich equations. The graphical method is convenient, easy to apply and secures satisfactory results.