

Czujniki tlenowe wpływają na poprawę jakości i smaku produktu

CZ.1: Czujniki amperometryczne i optyczne

Wprowadzenie

Tlen: przyjaciel fermentacji i wróg butelkowania.

Tlen jest jednym z największych problemów, z jakim musi się zmierzyć przemysł browarniczy. Nawet niewielka jego ilość obecna przy niewłaściwym etapie procesu może spowodować utlenienie. Z drugiej strony tlen jest niezbędnym elementem procesu fermentacji. Istnieje wiele powodów, dla których należy ściśle monitorować stężenie tlenu podczas produkcji piwa, począwszy od straty surowców i daremnej pracy po niemiły zapach piwa i związane z tym niezadowolenie ze strony konsumentów. Szczęśliwie producenci piwa mają do dyspozycji odpowiednie narzędzia do monitorowania i pomiaru stężenia tlenu w procesie warzenia, które pozwalają uzyskać nie tylko doskonały smak, ale również na dłużej zachować jego świeżość na sklepowych półkach.

Mając ponad 40-letnie doświadczenie w pomiarach tlenu w przemyśle browarniczym, firma Hach (we współpracy z marką Orbisphere) ma dobre podstawy do oceny technik zarówno amperometrycznych jak i optycznych. Ta dwuczęściowa seria aplikacji pozwala sprawdzić narzędzia i metody monitoringu, dzięki czemu browarnicy mogą być pewni jakości swoich produktów na długo po tym, jak dana partia opuści browar.^{1,2}

CZ.1 tej serii obejmuje najważniejsze informacje dotyczące wyboru czujnika tlenu, w tym:

- Wpływ utleniania na proces warzenia piwa
- Amperometryczne i optyczne czujniki tlenu
- Warunki procesu wywierające wpływ na pomiar stężenia tlenu

CZ.2 tej serii zawiera najistotniejsze informacje na temat codziennej obsługi czujników, w tym:

- Zero rzeczywiste czujników tlenu
- Dryft i stabilność czujnika
- Kalibracja czujnika
- Konserwacja czujnika.

Źródła utleniania

Wpływ tlenu na różne etapy produkcji piwa oraz znaczenie utrzymywania właściwych stężeń tlenu zostały szczegółowo omówione w innych raportach.^{3,4} Po zakończeniu etapu fermentacji należy bezwzględnie unikać dalszej ekspozycji piwa na tlen, aby zachować jego jakość, smak i długi okres przydatności do spożycia.

Znawcy piwa mogą z łatwością rozpoznać utlenione piwo. Jeśli poziom rozpuszczonego tlenu jest za wysoki, zauważalne zmiany mogą pojawić się tuż po jego zabutelkowaniu. Zmianom tym towarzyszy brak trwałości koloru i smaku. Najbardziej wyczuwalne zmiany, wynikające z ekspozycji na wysokie stężenie tlenu, to charakterystyczny smak określany jako smak kartonu lub mokrego papieru. I odwrotnie, staranny proces warzenia skutkuje stężeniem rozpuszczonego tlenu w zabutelkowanym piwie na poziomie poniżej 20 µg/L. Przy takim stężeniu uzyskuje się bardzo długi okres przydatności do spożycia, tak więc dokładne monitorowanie stężenia tlenu w procesie produkcji piwa ma ogromne znaczenie.

Głównym powodem pojawienia się powietrza w jasnym piwie jest jego przenoszenie między naczyniami. Poziom tlenu w piwie należy sprawdzać po każdym przeniesieniu kadzi lub np. przeprowadzeniu filtracji.

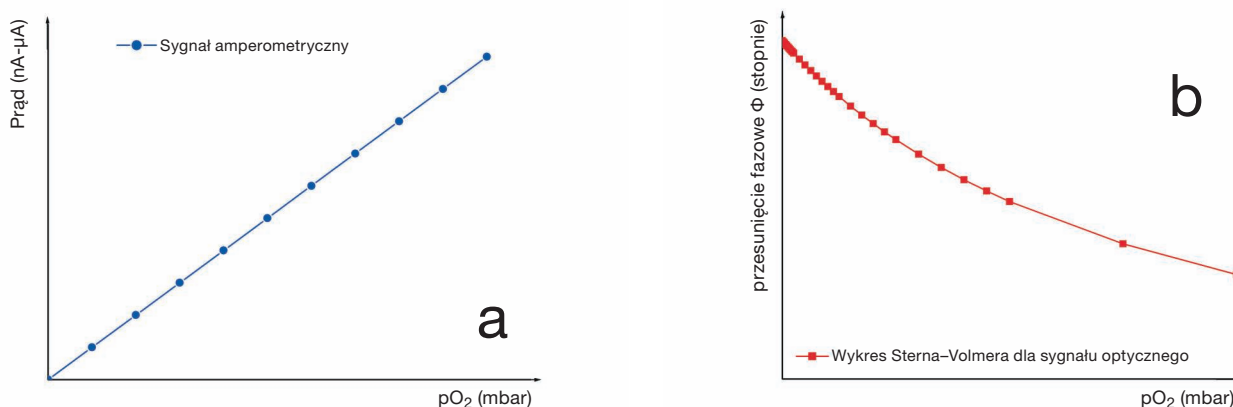
Inne źródła tlenu to niedokładnie odpowietrzane naczynia, nieszczelne dławice lub zawory pompy oraz pompy dozujące wspomagające filtrowanie. Pomiar stężenia tlenu na każdym etapie procesu umożliwia określenie źródła zanieczyszczenia tlenem i zminimalizowanie jego wpływu na jakość trunku.

Dostępne metody monitorowania stężenia tlenu

Czujniki rozpuszczonego tlenu (DO), stosowane tradycyjnie w przemyśle browarniczym oraz w innych gałęziach przemysłu, to czujniki amperometryczne pokryte membraną. Tlen dyfunduje przez membranę, a prąd elektryczny wytwarzany w wyniku reakcji elektrochemicznej jest wprost proporcjonalny do ciśnienia cząstkowego tlenu w próbce. Stałą proporcjonalności można określić za pomocą odpowiedniej procedury kalibracji, stosując powietrze jako źródło znanego ciśnienia cząstkowego tlenu.

W ciągu ostatniego dziesięciolecia zaczęto stosować optyczne czujniki tlenu, które obecnie są najczęściej stosowanymi typami czujników w przemyśle browarniczym. W produkcji piwa wykorzystywany jest specjalny fluorescencyjny barwnik naniesiony na membranę, który zostaje aktywowany przez źródło światła. W obecności tlenu fluorescencja barwnika wygasa się proporcjonalnie do jego stężenia (im większe stężenie tlenu, tym szybsze wygaszanie fluorescencji). Stężenie tlenu można następnie obliczyć, mierząc czas wygaszania fluorescencji. Im wyższe stężenie tlenu, tym krótszy czas wygaszania. Modulując wzbudzenie, czas wygaszania jest przekształcany w przesunięcie fazowe modulowanego sygnału fluorescencji, niezależnego od intensywności fluorescencji, a tym samym odpornego na potencjalne starzenie.

W obu metodach zależność pomiędzy ciśnieniem cząstkowym a stężeniem rozpuszczonego tlenu w próbce jest określona zgodnie z prawem Henricha [William Henry (chemik), 1803]. Na Rysunku 1 pokazano zasadnicze różnice w zachowaniu surowego sygnału w porównaniu z zawartością tlenu w przypadku amperometrycznej i optycznej metody pomiaru.



Rys.1: Różnice w zachowaniu surowego sygnału w porównaniu z zawartością tlenu dla obu typów czujników

Wpływ warunków procesu na pomiar

W technologii amperometrycznej mierzony tlen jest zużywany, stąd uzyskanie dokładności pomiaru wymaga zachowania minimalnego przepływu. W procesie warzenia piwa, który charakteryzuje się dostatecznie wysokim przepływem, warunek ten jest zwykle spełniony. Jednak zatrzymanie linii produkcyjnej, skutkujące brakiem przepływu i zużycia tlenu, prowadzi zazwyczaj do niskich odczytów stężenia tlenu. Standardowe czujniki amperometryczne są przystosowane do ciśnienia panującego w linii, aczkolwiek zmiany prędkości przepływu lub ciśnienia mogą powodować drgania membrany i zakłócenia mierzonego sygnału. Wstrząsy ciśnieniowe, powodowane przez otwieranie lub zamykanie zaworów, mogą powodować nagłe skoki sygnału tlenu, których czas zależy w dużej mierze od konstrukcji czujnika.

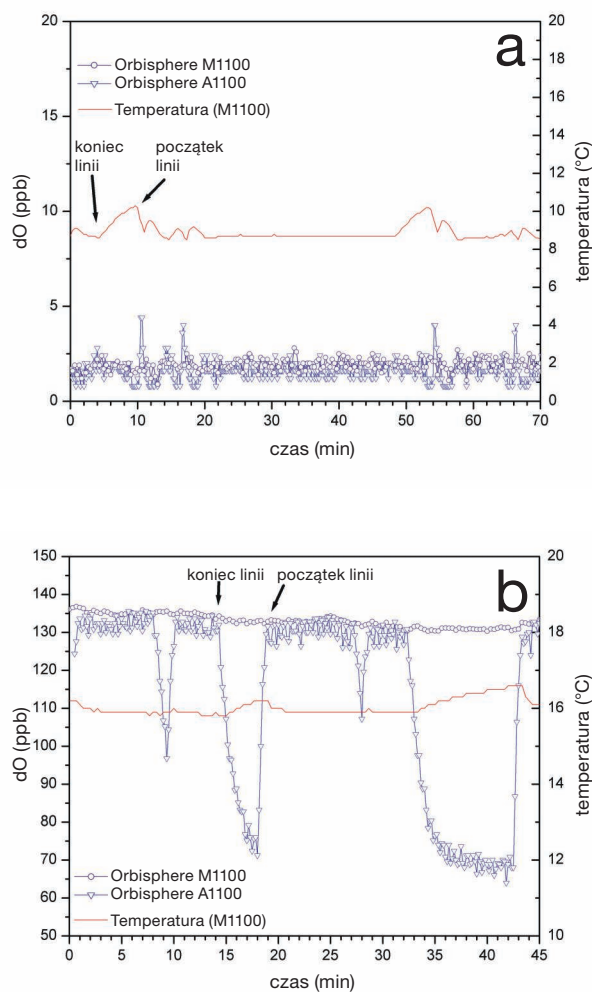
Skutki zatrzymania przepływu, zmienności przepływu oraz nagłych zmian ciśnienia przedstawiono na Rysunku 2. Na Rysunku 2a można zobaczyć nagłe skoki sygnału spowodowane przez otwieranie zaworu napętniającego, natomiast na Rysunku 2b pokazano spadek odczytu amperometrycznego w czasie w sytuacji zatrzymania przepływu.

Choć uzyskanie dokładnych wyników pomiarowych w przypadku czujników optycznych nie wymaga zasadniczo żadnego przepływu, to jakiś minimalny przepływ jest jednak wskazany w celu odświeżenia zawartości tlenu w punkcie pomiaru i zapewnienia reprezentatywnej próbki. W odróżnieniu od czujników amperometrycznych, ciśnienie statyczne oraz zmiany ciśnienia nie mają wpływu na wynik pomiaru.

Na Rysunku 2a pokazano brak wpływu wahań ciśnienia podczas otwierania zaworu lub zatrzymania linii na pomiar. Na Rysunku 2 pokazano również dokładność odczytu stężenia tlenu w porównaniu z czujnikiem amperometrycznym Orbisphere. W próbce piwa pełnego jasnego zawierającej tlen na poziomie około 2 ppb dokładność pomiaru obu czujników wyniosła 1 ppb (Rysunek 2a). W próbce piwa z syropem zawierającej tlen na poziomie około 135 ppb dokładność pomiaru obu czujników wyniosła 3 ppb (Rysunek 2b). Biorąc pod uwagę niewielkie odczylenia w odniesieniu do czujnika Orbisphere A1100, czujnik Orbisphere M1100 oferuje korzyści płynące z technologii optycznej.

Na Rysunku 2b pokazano ciągły dokładny odczyt w sytuacji braku przepływu. Wystawienie czujników amperometrycznych na wysokie stężenie tlenu i wysoką temperaturę, np. w systemach CIP, może spowodować konieczność przeprowadzania częstszej konserwacji. Ten niekorzystny wpływ można jednak zminimalizować, ustawiając czujnik w momencie wzrostu temperatury w pozycji gotowości.

Ponieważ czujniki optyczne są również zgodne z systemami CIP, ekspozycja na wysoki poziom tlenu oraz wysoką temperaturę jest głównym powodem dryfu, skutkującym koniecznością wykonywania częstszej kalibracji. W przypadku czujnika amperometrycznego prawidłowo skonfigurowany system może chronić czujnik wyłączając go w sytuacji wzrostu temperatury.



Rysunek 2 2: Skutki zatrzymania przepływu, zmienności przepływu oraz nagłych zmian ciśnienia

Wniosek

Czujnik M1100 zapewnia precyzyjny pomiar stężenia tlenu, pozwalając utrzymać jego niski poziom i kontrolować proces utleniania, a tym samym poprawić walory smakowe uzyskiwanego trunku. Solidna technologia optyczna bez membran i elektrolitów gwarantuje wysoką odporność czujnika M1100 na gwałtowne zmiany procesu i przepływu, a tym samym ogranicza częstotliwość konserwacji i upraszcza jej przeprowadzanie. Przyczynia się to do ograniczenia przestojów oraz obniżenia całkowitego kosztu użytkowania.

Czujnik amperometryczny A1100 zapewnia najlepszy próg detekcji ($\pm 0,1$ ppb) oraz najprostszą metodę kalibracji (pojedynczy punkt w powietrzu). To idealne rozwiązanie do wysoce precyzyjnych pomiarów stężenia tlenu w wodzie. Czujnik optyczny Orbisphere M1100 jest z kolei najlepszym rozwiązaniem dla przemysłu browarniczego, ponieważ zapewnia krótki czas odpowiedzi, niezawodność, a także mało uciążliwą konserwację i kalibrację, gwarantując wysoką dokładność pomiarów stężenia tlenu w piwie przy zachowaniu niskich kosztów.



*Optyczny czujnik tlenu rozpuszczonego
Orbisphere M1100*



*Amperometryczny czujnik tlenu rozpuszczonego
Orbisphere A1100*

Literatura

1. Dunand F.A., Ledermann N., Hediger S., PowerPlant Chemistry 2006, 8(10), str.603
2. Dunand F.A., Ledermann N., Hediger S., Haller M., Weber C., PowerPlant Chemistry 2007, 9(9), 518
3. Klein C., Dunand F.A.; Brewing and Beverage Industry International, 2008, N° 1, 22.
4. O'Rourke T.; The Brewer International, 2002, March, 45.