

Monitorování kyslíku pro optimalizaci kvality a chuti

1. ČÁST: Amperometrické a optické senzory

Úvod

Kyslík – nemůže být v lahvi, ale fermentace bez něj není možná

Málo věcí je pro sládka problematických tak jako kyslík. Dokonce malé množství zavedené ve špatný čas může způsobit oxidaci. Ale kyslík je během fermentace také klíčovým prvkem. Od plýtvání pivovarnickým materiálem a úsilím pracovníků výroby po zkušenost spotřebitele s kyselou chutí, je mnoho důvodů, proč věnovat kyslíku velkou pozornost během celého pivovarnického procesu. Dobrou zprávou je, že s vhodnými nástroji pro monitorování a měření kyslíku během pivovarnického procesu, může pivovar zdokonalit chuť a prodloužit skladovatelnost.

Díky více než 40leté zkušenosti s měřením kyslíku v pivovarnictví má společnost Hach® (pracující se značkou Orbishpere) dobré předpoklady pro zhodnocení amperometrické a optické technologie měření. Tato série dvou aplikačních zpráv se zabývá nástroji a metodami pro monitoring kyslíku. Tím napomáhá pivovarům zajistit udržení kvality piva delší dobu po expedici z pivovaru.^{1,2}

1. ČÁST této série obsahuje klíčová témata týkající se výběru senzoru kyslíku, včetně:

- vliv oxidace na proces vaření piva
- amperometrické a optické senzory kyslíku
- provozní podmínky ovlivňující měření kyslíku.

2. ČÁST této série obsahuje témata, která jsou klíčová pro každodenní provoz, včetně:

- skutečná nula pro senzory kyslíku
- drift a stabilita senzoru
- kalibrace senzoru
- údržba senzoru

Zdroje oxidace

Vliv kyslíku v různých fázích výroby piva, a navíc význam udržení patřičné koncentrace kyslíku, byl podrobně detailně probrán v jiných zprávách.^{3,4} Jakmile je fermentace ukončena, je nutné, s cílem udržet kvalitu, chuť a trvanlivost konečného produktu, vyvarovat se jakékoli další oxidace piva.

Degustátoři jsou schopni poznat oxidované pivo jednoduše. Pokud je koncentrace kyslíku příliš vysoká, k patrným změnám dochází krátce po zabalení. Tyto změny jsou doprovázeny nestabilitou barvy a chuti. Nejmarkantnější změna chuti, která vzniká oxidací vlivem zvýšené koncentrace kyslíku, je chuť "kartonu" nebo "mokrého papíru". Naopak, opatrná manipulace s pivem v pivovaru může mít za následek hodnoty rozpuštěného kyslíku v balení menší než 20 µg/l. Pokud jsou koncentrace kyslíku kontrolovány během výroby piva, je trvanlivost při takové koncentraci významně prodloužena. Náležitý monitoring kyslíku je tedy nezbytný.

Hlavní zdroj kontaminace filtrovaného piva vzduchem je transport mezi nádobami. Po každém čerpání do tanku nebo procesu jako je například filtrace, by mělo být pivo zkontrolováno pro ujištění, že se koncentrace kyslíku nezměnila.

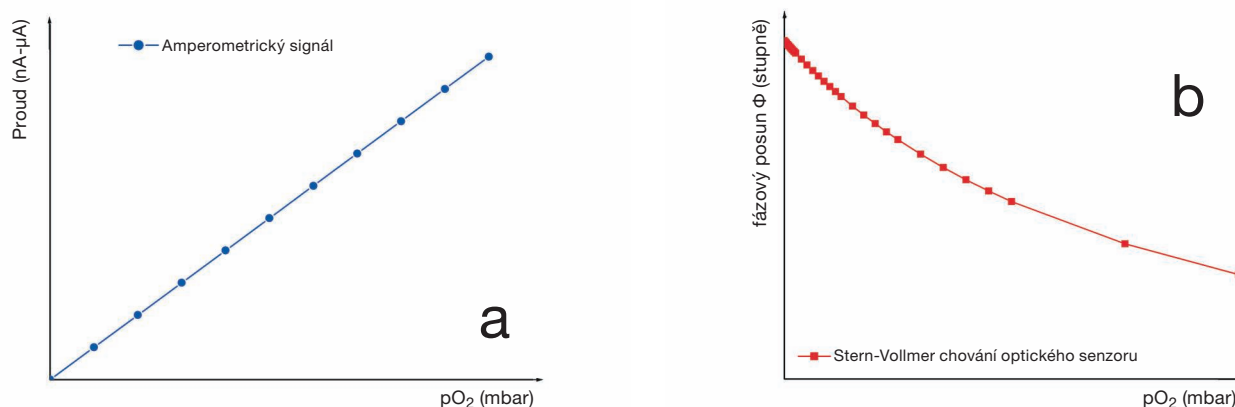
Dalšími zdroji kontaminace vzduchem a vnikání kyslíku je nedostatečná inertizace nádob, netěsnost průchodek čerpadel nebo ventilů a pomocných filtrů dávkovacího čerpadla. Na základě měření během celého procesu je možné identifikovat zdroj kontaminace kyslíkem a sládek má tak možnost kontaminaci minimalizovat.

Dostupné metody pro monitorování kyslíku

Tradiční senzory rozpuštěného kyslíku (DO) používané v pivovarnictví a jiných odvětvích byly membránové amperometrické senzory. Kyslík proniká přes membránu a elektrochemickou reakcí generovaný elektrický proud je přímo úměrný parciálnímu tlaku kyslíku ve vzorku. Poměrovou konstantu je možné stanovit vhodnou kalibrační procedurou při použití vzduchu jako zdroje známého parciálního tlaku kyslíku.

Optické senzory kyslíku se staly v posledním desetiletí populárními a nyní jsou v nápojovém průmyslu nejvíce používány. Protože se optické senzory staly pro nápojový průmysl dostupné, je optické snímání kyslíku založeno na měření fluorescence barviva/indikátoru ozařovaného světlem; tato fluorescence barviva je tlumena přítomností kyslíku (čím více kyslíku, tím rychleji fluorescence zmizí). Koncentrace kyslíku pak může být vypočítána změřením doby zhášení intenzity fluorescence. Čím vyšší koncentrace kyslíku, tím kratší je čas zhášení. Modulací excitace je doba zhášení přeměněna na fázový posun modulovaného signálu fluorescence, který nezávisí na intenzitě fluorescence, a tedy potenciálním stárnutím.

Henryho zákon (William Henry (chemik), 1803) u obou metod zajišťuje spojení mezi parciálním tlakem a koncentrací rozpuštěného plynu ve vzorku. Obrázek č. 1 ukazuje základní rozdíly chování surového signálu oproti obsahu kyslíku jak pro amperometrickou, tak optickou metodu.



Obrázek č. 1: Rozdíly chování surového signálu oproti obsahu kyslíku s oběma senzory

Vliv provozních podmínek na měření

Amperometrická technologie spotřebovává kyslík, který je měřen, proto vyžaduje zajistit alespoň minimální průtok, aby fungovala správně. To nebývá při výrobě piva problém. Průtok bývá dostatečně vysoký. Avšak když je výrobní linka zastavena, zastaví se i průtok a spotřeba kyslíku vede k poklesu naměřených hodnot kyslíku. Standardní amperometrické senzory jsou přizpůsobeny tlaku, který je uvnitř potrubí, ale změny průtoku nebo tlaku mohou způsobit vibrace membrány a způsobit šum v měřeném signálu. Tlakové rázy způsobené ventily pro otevírání nebo zavírání mohou způsobit výkyvy signálu kyslíku, což silně závisí na konstrukci senzoru.

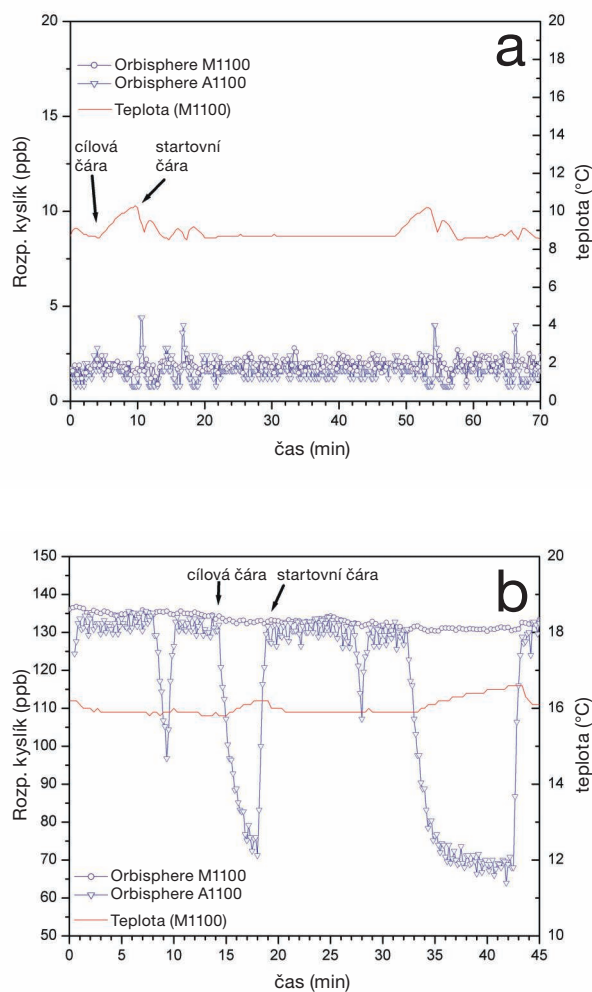
Vliv nedostatečného průtoku, kolísání průtoku a náhlé změny tlaku ilustruje obrázek č. 2. Z obrázku č. 2a jsou pozorovatelné výkyvy způsobené otevíráním ventilů, kdežto obrázek č. 2b ilustruje, jak klesají amperometricky naměřené hodnoty v průběhu času při absenci průtoku.

Ačkoli optické senzory pro správné měření průtok ze své podstaty nevyžadují, pro reprezentativní měření je požadován minimální průtok kvůli obměně vzorku v okolí spotu. Statický tlak a změny tlaku nemají na rozdíl od amperometrických senzorů žádný efekt na měření.

Obrázek č. 2 zobrazuje nepřítomnost jakéhokoli vlivu tlaku na měření v případech, kdy je ventil otevřen a pivo proudí, nebo je linka zastavena. Obrázek č. 2 také demonstruje přesnost naměřené hodnoty kyslíku oproti amperometrickému senzoru Orbisphere. Na vzorku piva ležák s přibližným obsahem kyslíku 2 ppb oba senzory měří v rozmezí 1 ppb (obrázek č. 1). Pro směs piva/sirupu s obsahem kyslíku 135 ppb oba měří v rozmezí 3 ppb (obrázek č. 2b). S tak nízkými odchylkami od referenčního měření pomocí Orbisphere A1100, poskytuje Orbisphere M1100 výhody optického senzoru.

Obrázek č. 2b ukazuje kontinuální přesné měření ve fázích bez průtoku. Když je amperometrický senzor vystaven vysokému obsahu kyslíku a vysoké teplotě, jako například během procesu čištění (CIP), může to zkrátit intervaly údržby. Avšak takové vlivy lze minimalizovat přepnutím senzoru do pohotovostního režimu.

Zatímco optické senzory jsou s CIP také kompatibilní, vystavení vysoké koncentraci kyslíku a vysokým teplotám je hlavní příčinou driftu, který má za následek častější kalibraci. Stejně jako u amperometrických senzorů lze senzory ochránit vhodnou konfigurací systému a vypnutím měření při vysokých teplotách.



Obrázek č. 2: Vliv nedostatečného průtoku, kolísání průtoku a náhlých změn tlaku

Závěr

M1100 přináší přesnost a správnost, takže sládcí mohou s jistotou udržet nízkou koncentraci kyslíku, čímž řídí oxidaci piva a zlepšují stabilitu chuti. Robustní optická technologie bez membrán a elektrolytu činí senzor M1100 vysoce odolným vůči rychlým změnám a změnám průtoku při současném snížení a zjednodušení údržby. To přispívá ke zvýšení provozuschopnosti výroby a nižším celkovým provozním nákladům.

Amperometrický senzor A1100 poskytuje nejlepší detekční limit ($\pm 0,1$ ppb) a nejjednodušší metodu kalibrace (jednobodová na vzduch) a je ideálním řešením pro aplikace ve vodě. Avšak, optický senzor Orbisphere M1100 je nejlepším řešením pro splnění potřeb sládky, protože nabízí rychlou dobu odezvy, spolehlivost s minimálními požadavky na údržbu a kalibraci. Poskytuje tak cenově příznivé řešení pro přesné monitorování kyslíku v pivu.



Optický senzor rozpuštěného kyslíku Orbisphere M1100



Amperometrický senzor rozpuštěného kyslíku Orbisphere A1100

Reference

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.