

Zuurstofbewaking resulteert in optimale kwaliteit en smaak

DEEL 1: Amperometrische en optische sensoren

Introductie

Zuurstof: onmisbaar bij de gisting, rampzalig bij het bottelen.

Het lastigste waarmee brouwer te maken krijgt, is zuurstof. Als op het verkeerde moment zelfs maar een kleine hoeveelheid ervan in het product komt, leidt dit tot oxidatie. Zuurstof is echter ook een essentieel element tijdens het gistingsproces. Van verspilling van grondstoffen en manuren tot het leveren van een eindproduct aan de consument dat een verkeerde smaak heeft: er zijn genoeg redenen om zuurstof goed in de gaten te houden tijdens het brouwproces. Het goede nieuws is dat een brouwer met de juiste apparatuur om het zuurstofgehalte te bewaken en te meten tijdens het brouwproces de smaken kan perfectioneren en producten langer houdbaar kan maken.

Met meer dan 40 jaar ervaring op het gebied van zuurstofmeting in brouwerijen is Hach (met het merk Orbisphere) de aangewezen expert voor analyses met zowel amperometrische als optische technologieën. In dit tweedelige applicatiebericht behandelen we de apparatuur en methoden voor zuurstofbewaking, om brouwerijen te helpen hun productkwaliteit te blijven garanderen nadat de producten de brouwerij hebben verlaten.^{1,2}

DEEL 1 van deze serie omvat onderwerpen die essentieel zijn bij het kiezen van een zuurstofsensor, waaronder:

- De effecten van oxidatie op het brouwproces
- Amperometrische en optische zuurstofsensoren
- Procesomstandigheden die van invloed zijn op de zuurstofmeting.

DEEL 2 van deze serie omvat onderwerpen die essentieel zijn voor de dagelijkse werkzaamheden, waaronder:

- Absolute nulpunt voor zuurstofsensoren
- Drift en sensorstabiliteit
- Sensorkalibratie
- Onderhoud van de sensor

Oorzaken van oxidatie

Het effect van zuurstof op de verschillende stadia van de bierproductie en het belang van het handhaven van de juiste zuurstofniveaus zijn in detail besproken in andere gepubliceerde bijdragen.^{3,4} Zodra de gistingstap is voltooid, is het essentieel om elke verdere oxidatie van het bier te voorkomen, om de kwaliteit, smaak en houdbaarheid van het eindproduct veilig te stellen.

Een deskundige proever kan geoxideerd bier gemakkelijk herkennen. Kort na het verpakken vinden opvallende veranderingen plaats indien het gehalte opgeloste zuurstof te hoog is. Deze veranderingen gaan gepaard met instabiliteit van kleur en smaak. De meest opvallende smaakafwijking die voortkomt uit oxidatie is de smaak van 'karton' of 'nat papier', die ontstaat bij een te hoog zuurstofniveau. Als er in de brouwerij zorgvuldig met bier wordt omgegaan, kan het niveau van opgeloste zuurstof in verpakkingen echter lager blijven dan 20 µg/l. Bij dit gehalte wordt de houdbaarheid aanzienlijk verlengd. Hieruit blijkt dat nauwkeurige bewaking van het zuurstofgehalte vereist is voor het reguleren van de zuurstofniveaus tijdens de bierproductie.

Een belangrijke bron van luchtverontreiniging in helder bier ontstaat wanneer het tussen vaten wordt overgeheveld. Na elke overheveling of filtratie moet worden gecontroleerd of het zuurstofgehalte van het bier niet is veranderd.

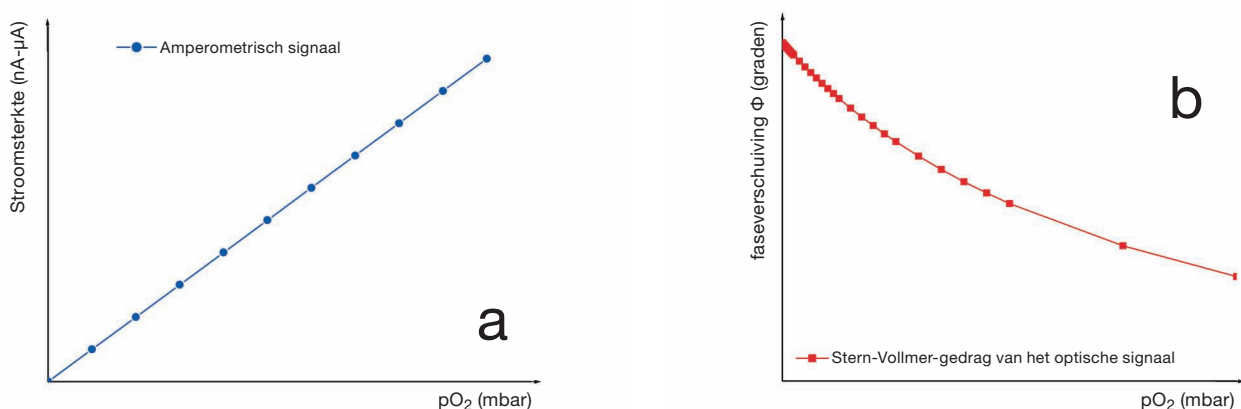
Andere bronnen van luchtverontreiniging en binnendringing van zuurstof zijn het gebruik van onzorgvuldig gereinigde vaten, lekkende pomppakkingen of -kleppen, en filterdoseerpompen. Door metingen in het gehele proces is het mogelijk om de bron van eventuele zuurstofverontreiniging vast te stellen, waarna brouwers de verontreiniging tot een minimum kunnen beperken.

Beschikbare methoden voor zuurstofbewaking

Traditioneel waren de sensoren voor opgeloste zuurstof (DO) die door brouwerijen en in andere branches werden gebruikt, amperometrische sensoren met een membraan. Er stroomt zuurstof door het membraan, en de elektrische stroom die wordt gegenereerd door de elektrochemische reactie heeft een direct evenredig verband met de partiële druk van de zuurstof in het monster. De evenredigheidsconstante kan worden vastgesteld door een hiervoor geschikte kalibratieprocedure waarbij lucht wordt gebruikt als bron van bekende partiële druk van zuurstof.

Optische zuurstofsensoren hebben de afgelopen tien jaar aan populariteit gewonnen en zijn nu het meestgebruikte sensortype in de drankenindustrie. De optische zuurstofsensoren die beschikbaar zijn voor de drankenindustrie zijn gebaseerd op de optische detectie van zuurstof d.m.v. meting van de fluorescentie van een kleurstof/indicator die wordt beschonen met licht. De fluorescentie van deze kleurstof neemt af door de aanwezigheid van zuurstof (hoe meer zuurstof, hoe sneller de fluorescentie verdwijnt). Vervolgens kan de zuurstofconcentratie worden berekend door de vervaltijd van de intensiteit van de fluorescentie te meten. Hoe hoger de zuurstofconcentratie des te korter de vervaltijd. Door de excitatie te moduleren, verandert de vervaltijd in een faseverschuiving van het gemoduleerde fluorescentiesignaal, dat afhankelijk is van de intensiteit van de fluorescentie en dus van de potentiaalafname.

Bij beide methoden geeft de wet van Henry (William Henry (scheikundige), 1803) het verband tussen de partiële druk en de opgeloste concentratie in het monster. Afbeelding 1 toont de fundamentele verschillen tussen het gedrag van het onbewerkte signaal en het zuurstofgehalte voor zowel de amperometrische en de optische methode.



Afbeelding 1: Verschillen tussen het gedrag van het onbewerkte signaal en het zuurstofgehalte voor beide type sensoren

Effect van procesomstandigheden op de meting

Bij amperometrische technologie wordt de gemeten zuurstof verbruikt en daarom is er een minimale flow vereist voor een nauwkeurige werking. Dit is gewoonlijk geen probleem in een bierbrouwproces, aangezien de flow hoog genoeg zal zijn. Wanneer de productielijn echter wordt gestopt, leidt de afwezigheid van de flow, en daardoor van zuurstofverbruik, over het algemeen tot lage zuurstofmeetwaarden. Standaard amperometrische sensoren worden aangepast voor de drukomstandigheden in de productielijn, maar veranderingen van de flow of druk kunnen ertoe leiden dat het membraan gaat trillen en ruis veroorzaakt in het gemeten signaal. Drukschokken door het openen of sluiten van kleppen kunnen leiden tot pieken in het zuurstofsignaal. De duur van deze pieken is sterk afhankelijk van het ontwerp van de sensor.

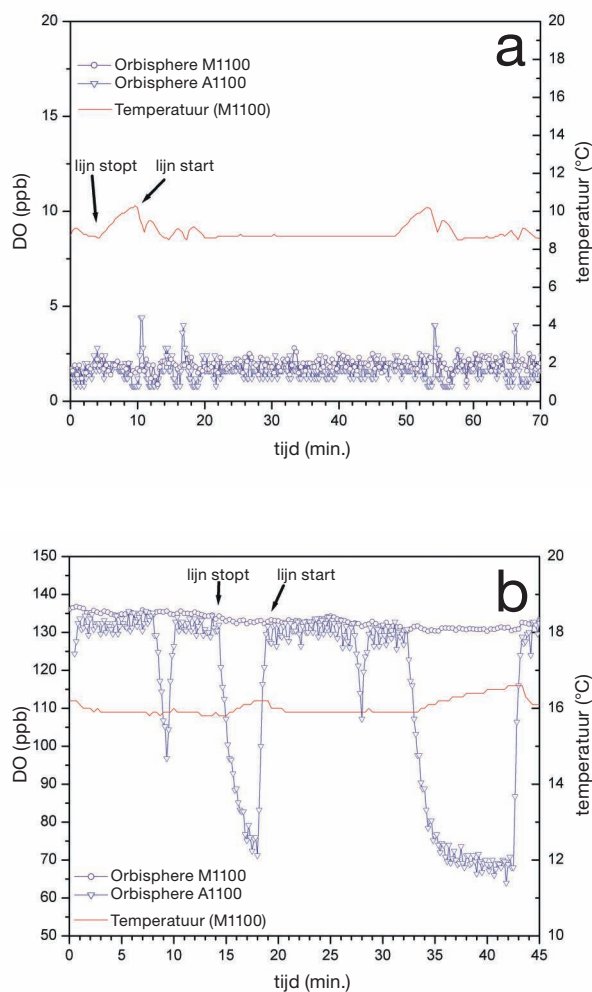
De gevolgen van een tekort aan of variatie in de flow en plotselinge drukveranderingen worden weergegeven in afbeelding 2. In afbeelding 2a zijn de pieken zichtbaar die worden veroorzaakt door het openen van een vulklep, terwijl afbeelding 2b toont hoe de amperometrische meetwaarde afneemt naarmate de tijd verstrijkt als er geen flow is.

Hoewel er voor optische sensoren op zich geen flow vereist is voor een nauwkeurige meting, is er een minimale flow vereist om het zuurstofgehalte bij de sensor te verversen en representatieve monstermetingen te verkrijgen. De statische druk en drukveranderingen hebben geen invloed op de meting, in tegenstelling tot bij amperometrische sensoren.

In afbeelding 2a is te zien dat het openen van een klep of het stoppen van de productielijn geen enkele invloed heeft op de gemeten druk. Ook toont afbeelding 2 de nauwkeurigheid van de zuurstofwaarde ten opzichte van de Orbisphere amperometrische sensor. Bij bier van lage gisting met een zuurstofgehalte van circa 2 ppb, geven beide type sensoren een resultaat dat nauwkeurig is tot 1 ppb (afbeelding 2a). Bij een mix van bier en siroop met een zuurstofgehalte van 135 ppb, meten beide type sensoren tot 3 ppb nauwkeurig (afbeelding 2b). Met dergelijk geringe afwijkingen van de Orbisphere A1100 die als referentie is gebruikt, levert de Orbisphere M1100 de voordelen van een optische sensor.

Afbeelding 2b toont de continu nauwkeurige meetwaarde als er geen flow is. Wanneer amperometrische sensoren worden blootgesteld aan hoge zuurstofgehalten en hoge temperaturen, zoals tijdens het reinigen zonder ze te verwijderen, kan dit de onderhoudsintervallen verkorten. Zulke effecten kunnen echter worden voorkomen door de sensor in stand-by te schakelen wanneer de temperatuur hoog is.

Hoewel optische sensoren eveneens kunnen worden gereinigd zonder ze te verwijderen, is blootstelling aan hoge zuurstofgehalten en hoge temperaturen de voornaamste oorzaak van drift, waardoor frequenter kalibratie vereist is. Bij de amperometrische sensor kan een juiste configuratie van het systeem de sensor beschermen door deze uit te schakelen bij hoge temperaturen.



Afbeelding 2: Gevolgen van een tekort aan flow, variatie in de flow en plotselinge drukveranderingen

Conclusie

De M1100 levert precisie en nauwkeurigheid, waardoor brouwers erop kunnen vertrouwen dat de zuurstofniveaus laag blijven, waardoor de oxidatie van het bier wordt gereguleerd en de smaak stabiel blijft. Robuuste optische technologie zonder membranen of elektrolyt maken de M1100-sensor zeer goed bestand tegen snelle veranderingen in het proces en van de flow, wat onderhoudswerkzaamheden beperkt en vereenvoudigt. Dit zorgt voor minder productie-uitval en lagere totale eigendomskosten.

De amperometrische sensor A1100 heeft de beste detectielimiet ($\pm 0,1$ ppb) en de eenvoudigste kalibratiemethode (één-punts, in lucht). Dit is een ideale oplossing voor watertoepassingen waarin een hoge nauwkeurigheid vereist is. De optische sensor Orbisphere M1100 is echter de beste oplossing als het gaat om het voorzien in de behoeften van brouwers: de sensor heeft een snelle reactietijd en een hoge betrouwbaarheid, is onderhoudsarm en heeft weinig kalibratie-eisen. Daardoor is dit de meest effectieve oplossing voor het nauwkeurig bewaken van het zuurstofgehalte in bier.



Optische sensor voor opgeloste zuurstof Orbisphere M1100



Amperometrische sensor voor opgeloste zuurstof Orbisphere A1100

Referenties

1. Dunand F.A., Ledermann N., Hediger S., PowerPlant Chemistry 2006, 8(10), p.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.