

Sauerstoffüberwachung optimiert Qualität und Geschmack

TEIL 1: Amperometrische und optische Sensoren

Einleitung

Sauerstoff: Kein Abfüllen mit, kein Gären ohne.

Nur wenige Dinge sind beim Brauen so problematisch wie Sauerstoff. Selbst kleine Mengen können, zur falschen Zeit eingetragen, zu unerwünschten Oxidationsprozessen führen. Andererseits ist Sauerstoff für den Gärungsprozess besonders wichtig. Ausgangsstoffe und Bedienerressourcen sollen möglichst nicht verschwendet werden, und Kunden sollen ein ausgezeichnetes Geschmackserlebnis erhalten. Es gibt also viele gute Gründe, den Sauerstoff während des Brauvorgangs genau zu überwachen. Mit den richtigen Hilfsmitteln zur Überwachung und Messung von Sauerstoff können Brauereien während des Brauvorgangs Aromen perfektionieren und gleichzeitig das Endprodukt länger haltbar machen.

Mit mehr als 40 Jahren Erfahrung auf dem Gebiet der Sauerstoffmessung in der Brauerei ist Hach (mit der Marke Orbisphere) mit amperometrischer und optischer Technologien gut aufgestellt. Diese zweiteilige Anwendungsreihe untersucht Werkzeuge und Methoden der Sauerstoffüberwachung und hilft Brauereien bei der Sicherstellung ihrer Produktqualität, auch noch lange nachdem eine Charge die Brauerei verlassen hat.^{1,2}

TEIL 1 dieser Reihe beschäftigt sich mit den wichtigsten Themen bezüglich der Auswahl eines Sauerstoffsensors. Dazu gehören:

- Die Auswirkungen von Oxidation auf den Brauvorgang
- Amperometrische und optische Sauerstoffsensoren
- Prozessbedingungen, die sich auf die Sauerstoffmessung auswirken

TEIL 2 dieser Reihe beschäftigt sich mit wichtigen Punkten zur Sensorfunktion im täglichen Betrieb. Dazu gehören:

- Echter Nullpunkt für Sauerstoffsensoren
- Drift und Sensorstabilität
- Sensorkalibrierung
- Sensorwartung

Oxidationsquellen

Die Auswirkungen von Sauerstoff auf die verschiedenen Phasen der Bierproduktion und wie wichtig es ist, für geeignete Sauerstoffkonzentrationen zu sorgen, wurden bereits in anderen Publikationen besprochen.^{3,4} Nach der Gärung muss eine weitere Oxidation des Biers unbedingt vermieden werden, um Qualität, Geschmack und Haltbarkeit des Endprodukts zu erhalten.

Verkostungsexperten können oxidierte Biere leicht erkennen. Ist die Konzentration des gelösten Sauerstoffs zu hoch, treten merkliche Veränderungen bereits kurz nach dem Abfüllen ein. Diese Veränderungen gehen mit farblicher und geschmacklicher Instabilität einher. Der am einfachsten zu erkennende Fehlgeschmack, der auf eine erhöhte Sauerstoffkonzentrationen bzw. Oxidation zurückgeht, ist ein Geschmack nach Pappe oder nassem Papier. Bei sorgfältiger Handhabung in der Brauerei kann abgefülltes Bier gelöste Sauerstoffwerte von unter 20 µg/L aufweisen. Ein solcher Wert verlängert die Haltbarkeit erheblich. Wenn die Sauerstoffkonzentration also während der Bierproduktion kontrolliert werden soll, ist eine genaue Überwachung des Sauerstoffs unabdinglich.

Beim Umfüllen von hellen Bieren ist die Hauptursache für eine Kontamination die Luft. Das Bier sollte nach jedem Prozessschritt, wie Umfüllen oder einer Filterung geprüft werden, um sicherzustellen, dass sich die Sauerstoffkonzentration nicht verändert hat.

Auch unzureichend entlüftete Behälter, Pumpenanschlüsse oder Ventile mit Leckagen und Dosierpumpen können zur Kontamination durch Luft oder zum Einströmen von Sauerstoff führen. Werden während des gesamten Brauvorgangs Messungen durchgeführt, können Kontaminationsquellen identifiziert und anschließend mit entsprechenden Maßnahmen minimiert werden.

Verfügbare Methoden zur Sauerstoffüberwachung

Für gewöhnlich wurden im Brauwesen und in anderen Branchen membranbedeckte amperometrische Sensoren eingesetzt, um den gelösten Sauerstoff zu messen. Sauerstoff diffundiert durch die Membran, und der elektrische Strom, den die elektrochemische Reaktion erzeugt, ist direkt proportional zum Partialdruck des Sauerstoffs in der Probe. Die Proportionalitätskonstante kann durch einen geeigneten Kalibriervorgang ermittelt werden, bei dem Luft als Quelle des bekannten Sauerstoffpartialdrucks verwendet wird.

Optische Sauerstoffsensoren haben im letzten Jahrzehnt an Beliebtheit gewonnen und werden inzwischen im Brauereiwesen am häufigsten eingesetzt. Bei der optischen Sauerstoffermittlung mit optischen Sauerstoffsensoren wird ein unter Lichteinwirkung fluoreszierender Farbstoff/Indikator gemessen. Die Fluoreszenz des Farbstoffs wird von Sauerstoff unterdrückt, d. h., je mehr Sauerstoff vorhanden ist, desto schneller verschwindet die Fluoreszenz. Aus der gemessenen Abklingzeit der Fluoreszenzintensität kann dann die Sauerstoffkonzentration berechnet werden. Je höher die Sauerstoffkonzentration, desto kürzer die Abklingzeit. Die Anregung kann so moduliert werden, dass die Abklingzeit in eine Phasenverschiebung des modulierten Fluoreszenzsignals umgewandelt wird. Hierbei besteht keine Abhängigkeit von der Fluoreszenzintensität und somit von möglicher Alterung.

Bei beiden Methoden liefert das Henry-Gesetz (nach William Henry (Chemiker), 1803) die Verbindung zwischen Partialdruck und gelöster Konzentration in der Probe. Abbildung 1 zeigt die grundlegenden Unterschiede im Verhalten des Rohsignals.

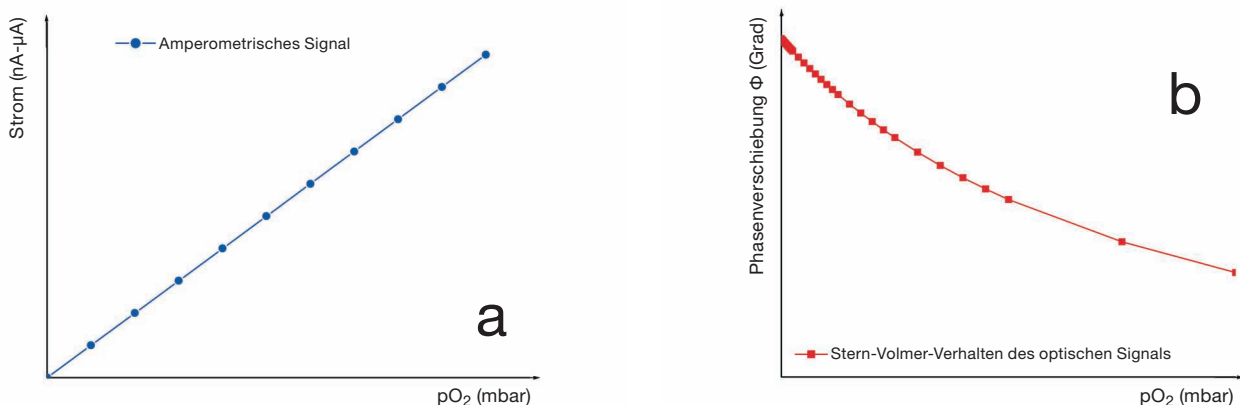


Abbildung 1: Unterschiede im Verhalten des Rohsignals im Bezug zum Sauerstoffgehalt bei beiden Sensoren

Auswirkung von Prozessbedingungen auf die Messung

Amperometrische Technik verbraucht den gemessenen Sauerstoff; daher ist für eine ordnungsgemäße Funktion ein Mindestdurchfluss erforderlich. Für gewöhnlich ist dies beim Brauprozess kein Problem. Wird die Produktion jedoch angehalten, führen der fehlende Durchfluss typischerweise zu niedrigen Sauerstoffmesswerten. Standardmäßige amperometrische Sensoren sind auf die Druckverhältnisse in der Produktion eingestellt, aber Durchfluss- oder Druckänderungen können die Membran schwingen lassen und so Störsignalen verursachen. Durch sich öffnende oder schließende Ventile verursachte Druckstöße können zu Ausschlägen im Sauerstoffsignal führen. Deren Dauer hängt stark vom Aufbau des Sensors ab.

Abbildung 2 zeigt die Auswirkungen von fehlendem oder schwankendem Durchfluss und plötzlichen Druckänderungen. In Abbildung 2a sind die Spitzen zu sehen, die durch das Öffnen eines Füllventils verursacht werden. Abbildung 2b zeigt die sinkenden amperometrischen Messwerte im Verlauf der Zeit ohne Durchfluss.

Optische Sensoren benötigen an sich keinen Durchfluss für genaue Messungen. Ein Mindestdurchfluss ist dennoch erforderlich, um den Sauerstoffgehalt am Messpunkt aufzufrischen und repräsentative Messproben zu liefern. Anders als bei amperometrischen Sensoren haben statischer Druck und Druckveränderungen keine Auswirkungen auf die Messung.

Abbildung 2a zeigt, dass der Druck keine Auswirkungen auf die Messung hat, wenn ein Ventil geöffnet oder die Produktion gestoppt wird. Abbildung 2 zeigt außerdem die Genauigkeit der Sauerstoffmessung im Vergleich zum Orbisphere amperometrischen Sensor. Bei einem Lagerbier mit einem ungefähren Gehalt von 2 ppb Sauerstoff weichen die Messungen beider Sensoren um bis zu maximal 1 ppb voneinander ab (Abbildung 2a). Bei einer Bier/Sirup-Mischung mit einem Sauerstoffgehalt von 135 ppb weichen die Messungen beider Sensoren um bis zu maximal 3 ppb voneinander ab (Abbildung 2b). Der Orbisphere M1100 Sensor bietet also bei nur sehr geringen Abweichungen von Orbisphere A1100-Referenzwerten die Vorteile eines optischen Sensors.

Abbildung 2b zeigt die kontinuierlich genaue Messung ohne Durchfluss. Werden amperometrische Sensoren einem hohen Sauerstoffgehalt und hohen Temperaturen ausgesetzt, wie dies bei der ortsgebundenen Reinigung (Cleaning in Place, CIP) der Fall ist, kann dies die Wartungsintervalle verkürzen. Dieser Effekt kann minimiert werden, indem der Sensor bei hohen Temperaturen in die Bereitschaftsposition versetzt wird.

Auch optische Sensoren sind CIP-kompatibel, jedoch sind hoher Sauerstoffgehalt und hohe Temperaturen Hauptursache für Drift. Kalibrierungen sind dadurch häufiger erforderlich. Amperometrische Sensoren können durch eine entsprechende Systemkonfiguration geschützt werden, die den Sensor bei hohen Temperaturen abschaltet.

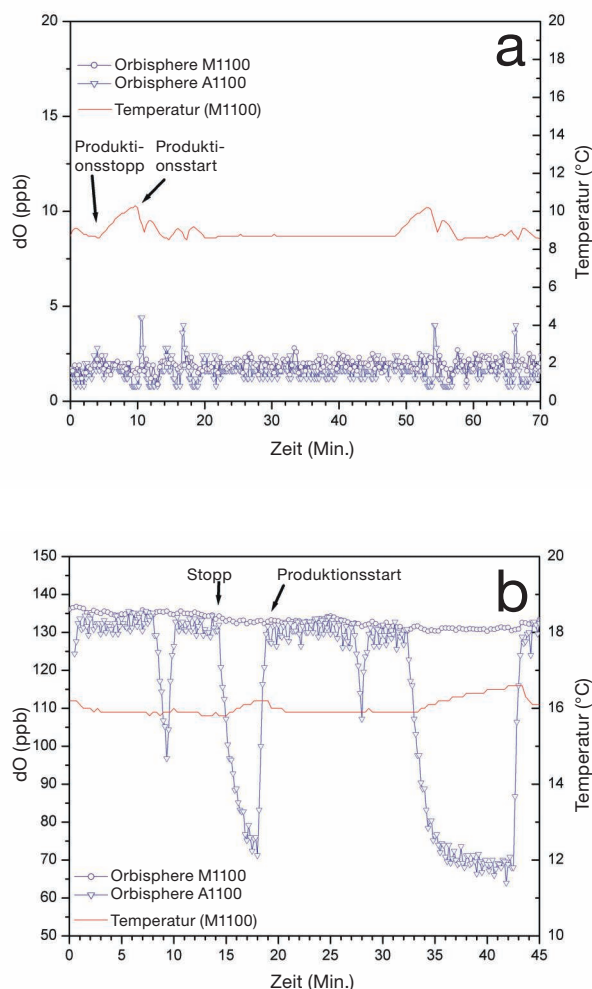


Abbildung 2: Auswirkungen von fehlendem oder schwankendem Durchfluss und plötzlichen Druckänderungen

Schlussfolgerung

Der M1100 bietet Präzision und Genauigkeit, mit der in Brauereien zuverlässig niedrige Sauerstoffkonzentrationen beibehalten werden können. Oxidationsprozesse können kontrolliert und die geschmackliche Stabilität verbessert werden. Dank robuster optischer Technik ohne Membranen oder Elektrolyte ist der M1100 Sensor gegenüber schnellen Prozess- und Durchflussveränderungen hochresistent. Dies resultiert in reduziertem und vereinfachtem Wartungsaufwand. Insgesamt tragen diese Eigenschaften zu längeren Produktionsbetriebszeiten und geringeren Gesamtbetriebskosten bei.

Der A1100 amperometrische Sensor bietet eine besonders gute Nachweisgrenze ($\pm 0,1$ ppb) und besonders einfache Kalibrierungsmethode (Einzelpunkt in Luft) und ist somit eine optimale Lösung für Wasseranwendungen, die eine hohe Genauigkeit erfordern. Der Orbisphere M1100 optische Sensor erfüllt die Anforderungen von Brauereien jedoch am besten. Mit schneller Ansprechzeit und zuverlässiger Funktion bei beschränktem Wartungs- und Kalibrierungsaufwand ist er die kostengünstigste Lösung zur genauen Überwachung von Sauerstoff in Bier.



ORBISPHERE M1100 Optischer Sensor für gelösten Sauerstoff



ORBISPHERE A1100 Amperometrischer Sensor für gelösten Sauerstoff

Quellenangaben

1. Dunand F.A., Ledermann N., Hediger S., PowerPlant Chemistry 2006, 8(10), S. 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, Nr. 1, 22.
4. O'Rourke T.; The Brewer International, 2002, März, 45.