

MODULÁRNÍ TURBIDIMETR PRO PRAKTICKOU VÝUKU V PIVOVARSTVÍ A NÁPOJOVÉM PRŮMYSLU

Doc. Ing. PETR SLADKÝ, CSc., RNDr. MIROSLAV DIENSTBIER

Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra chemické fyziky a optiky

I. část

1 Úvod

Pivo se vyrábí převážně řadou směšovací, rozpouštěcí (enzymatických), srážecích, kvasných a separačních technologií z výchozích kapalných a tuhých surovin s využitím různých pomocných materiálů (viz např. [1]). Jak výsledný produkt, tak i meziproducty a odpady pivovarských technologií mají v převážné míře charakter kapalných disperzí. Obecně tyto disperze obsahují kalové částice velmi rozdílné velikosti, stupně rozpuštění a koncentrace, počínaje milimetrovými částicemi mláta přes mnohomikronové hrubé a několikamikronové jemné kaly a kvasinky, a konče submikronovými koloidy třísložkovinové povahy a dalších zbytků nezkašeného extraktu. Disperzními roztoky jsou více či méně i ostatní nápoje s výjimkou superčisté vody.

Velikost, množství a rozpustnost kalových částic piva a meziproductů se v průběhu celého technologického procesu výroby více či méně mění, čehož od nepaměti sládkové využívají k vizuálnímu sledování jednotlivých technologických kroků včetně hodnocení kažení piva fyzikálně-chemickým či dokonce biochemickým stárnutím.

Ke sledování moderních pivovarských technologií a stále ve větší míře i k jejich automatickému řízení bylo nutno subjektivní vizuální hodnocení zákalů piva a meziproductů nahradit objektivními fotometrickými metodami a přístroji

v podobě turbidimetrů a zákaloměrů (obr. 1 a tab. 1). Totéž se stalo i v případě laboratorních analytických metod hodnocení jakosti a jejího sledování v průběhu času mezi pivovarem a konzumentem např. pomocí modelových zkoušek trvanlivosti piva tepelným a mechanickým šokováním přímo v uzavřených komerčních lahvích [3].

Přestože je v současnosti k dispozici řada publikací věnovaná zákalům piva, meziproductů a ostatních nápojů, jsou z důvodu značné teoretické i praktické složitosti problematiky publikované poznatky často rozporuplné. Týká se to nejen prací charakteru základního výzkumu [1-3, 8-11], ale bohužel i publikací hodnotících a doporučujících použití analytických metod a zařízení k měření zákalu [12-19]. Tak např. v práci [19] je uvedeno, že rozměr částic kalibrační formazinové suspenze je 1,8 až 20 μm , zatímco práce [20], citovaná tamtéž, uvádí, že částice formazinu se vyznačují dvojitou distribucí s maximem populace v okolí 0,45 a 1,5 μm . Jiným příkladem je nepřesné tvrzení, že částice chladového zákalu piva mají rozměry v intervalu 0,1 až 1 μm , což je v rozporu s tím, že chladový zákal je vidět

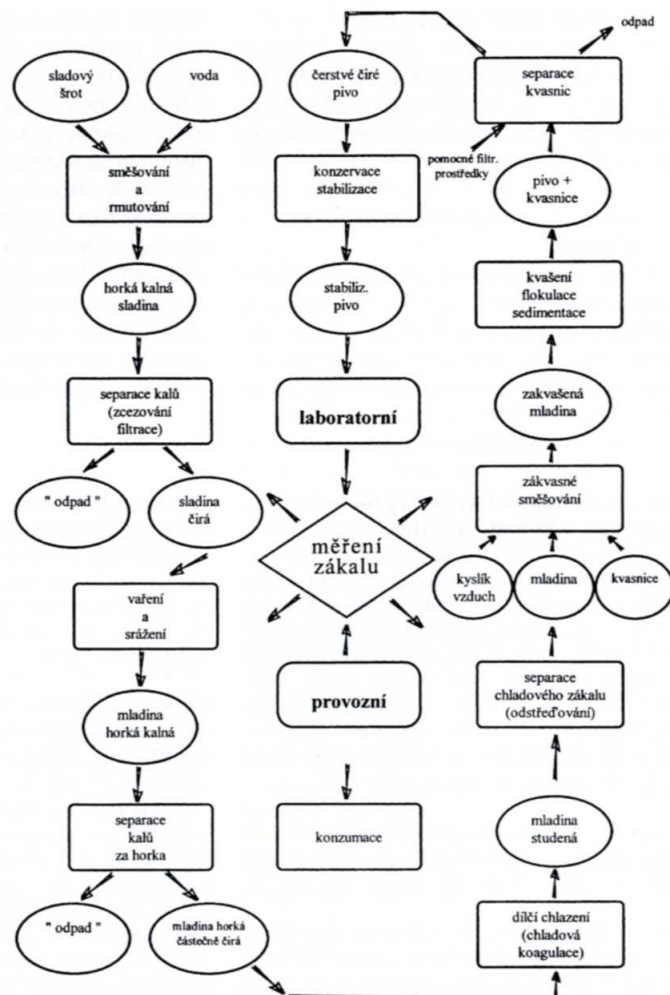
v průhledu pouhým okem, a tedy musí obsahovat i částice větší než 1 μm . Výjimku tvoří pouze nezestárlá piva hluboce stabilizovaná PVPP nebo silikagelem [6].

Aby mohly být provozní i laboratorní metody měření zákalů co nejúčinněji využívány, je ekonomicky i technicky výhodné s nimi seznámit stávající i budoucí pivovarské odborníky teoretickou výukou doplněnou praktickým procvičením. Za tím účelem jsme vyvinuli a realizovali modulární turbidimetrický a titrační systém, který umožňuje uživatelům praktické osvojení nejnovějších poznatků z oboru využití měření zákalů piva a meziproductů (obr. 2).

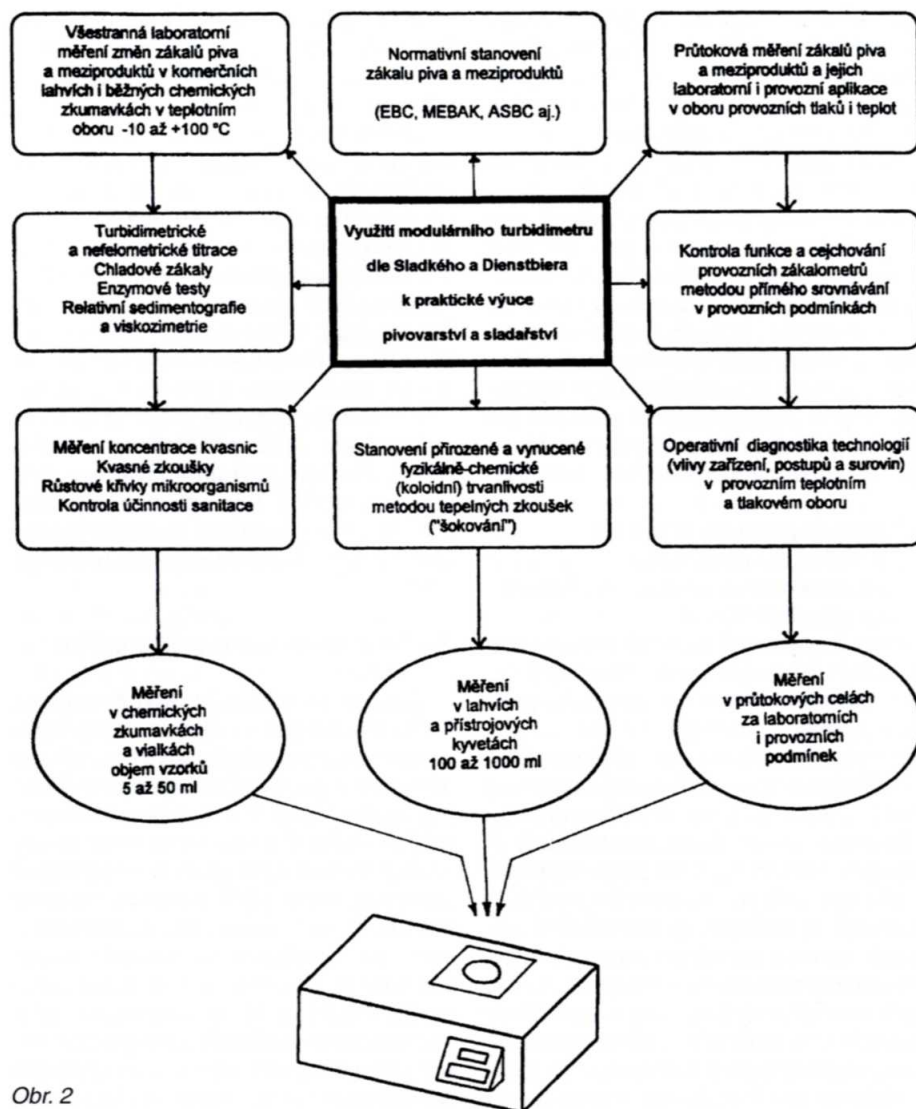
Cílem této práce je popsat sestavu, funkci a provedení uvedeného systému v různých technicko-ekonomických variantách, počínaje nenákladným uspořádáním pro seznámení se základními principy využívání moderních metod měření zákalů v pivovarsko-sladařské

Tab. 1 Orientační hodnoty základů a teplot měření meziproductů a piva v průběhu technologického procesu a stárnutí finálního produktu

Meziproduct	Technologické místo měření/odběru vzorku	Zákal [J.EBC]	Teplota měření [°C]
Sladina	čerpaná předek výstřelky z filtru na sladinu	2 ÷ 20 5 ÷ 20 5 ÷ 50	~75 ~75 ~75
Mladina	čerpaná z viřivky z chladiče zakvašená	20 ÷ 300 5 ÷ 20 20 ÷ 200 100 ÷ 200	95 ÷ 100 85 ÷ 90 10 10
Kvasnice	husté varečné (3 až 5.10 ⁶ buněk/ml) v zakvašené mladině v mladém pivu sediment z kónusu CKT	>>1000 100 ÷ 500 20 ÷ 200 >500	~10 ~10 ~10 ~10
Pivo	rozhraní pivo/kvasnice (z kónusu CTK) 5.10 ⁶ buněk/ml před filtrem (doporuč. max 5.10 ⁶ buněk/ml) z odstředivky za filtrem stočené zestárlé/zoxidované (k datu trvanlivosti)	~500 max 5 ÷ 50 ~10 0,2 ÷ 0,5 0,2 ÷ 0,5 max 2,5	~10 0 0 0 0 0



Obr. 1



Obr. 2

praxi a konče moduly nejpokročilejší generace, umožňujícími graduální i postgraduální vysokoškolskou výuku výrobního i obchodního a vrcholového managementu pivovarského či sladovnického podniku včetně vysoce účinných aplikací systému ve vnitropodnikové kontrole jakosti nebo při vývoji nových produktů a podpoře marketingu i v průmyslu ostatních nápojů.

2 Modulární koncepce přístroje pro praktickou výuku měření zákalů

Na obr. 2 jsou systematicky uvedeny nejdůležitější oblasti výuky aplikací měření zákalů k provozní i laboratorní analýze a kontrole v pivovarství a analogicky i v průmyslu ostatních nápojů. Vzhledem k různorodosti pivovarských a nápojových disperzí a velké rozdílnosti zakalení, které je způsobeno různou povahou, koncentrací a rozměry zákalotvorných částic včetně bublin plynu (CO_2 aj.) a pěny, se uvedené aplikace ve výrobě realizují pomocí jednotlivých specializovaných provozních či laboratorních přístrojů.

Pro laboratorní měření zákalů se používají především zvláštní turbidimetry, resp. zákaloměry (nephelometry), umož-

ňující měření vzorků přímo v uzavřených komerčních lahvích a velkoobjemových přístrojových kyvetách srovnatelného průměru v poměrně malém rozsahu zákalů.

K provádění řady důležitých analýz malých množství vzorků, jako jsou například srážecí titrace, kvasné zkoušky, růstové křivky mikroorganismů a další uvedené v levém sloupci systematického rozdělení na obr. 2, se v provozních a analytických laboratořích nápojového průmyslu používá v poslední době specializovaný a poměrně nákladný nefelometr pro měření srážecích titrací [2,4], nebo klasické transmisní (absorpční) fotometry.

Z metodického a didaktického hlediska nejsou pro výuku a procvičování jednotlivých aplikací měření zákalů různé specializované měřiče, používané ve výrobě, z technických důvodů výhodné. Z důvodů ekonomických jsou pro výuku prakticky nedostupné.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje jediný přístroj modulární koncepce, který umožňuje me-

todicky i didakticky účinnou výuku a procvičování většiny praktických aplikací moderních měření zákalů v průmyslu piva a nápojů. Díky své modulární konstrukci splňuje všechny nezbytné technické požadavky pro měření zákalů vzorků piva i meziproductů jak v uzavřených komerčních lahvích a normativních přístrojových kyvetách, tak i v běžných chemických zkuševkách či vialkách malého průměru a v neposlední řadě i v nenákladných průtokových celách za provozních tlaků a teplot, jak je schematicky vyznačeno na obr. 2.

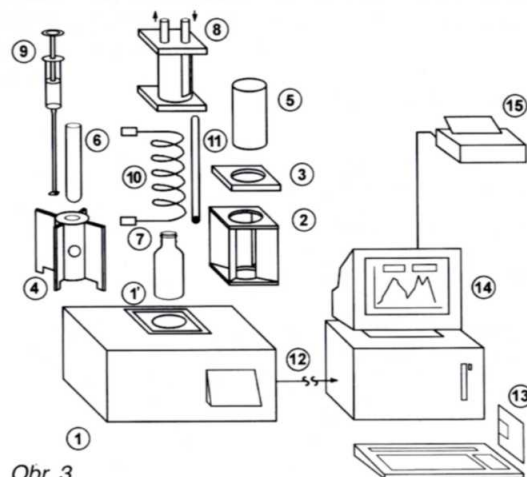
Zvláštní předností vyvinutého turbidimetru jsou i jeho pořizovací a provozní náklady, které činí méně než polovinu celkové ceny uvedených specializovaných přístrojů.

3 Sestava a činnost modulárního turbidimetru

3.1 Základní moduly sestavy

Základním a samostatně funkčním přístrojem sestavy modulárního turbidimetru je zákaloměr s nefelometrickým uspořádáním chodu měřicích optických svazků pod úhlem 90° dle stávajících pivovarských analytických konvencí [12-15]. Podle předem zvoleného optického zdroje měří nefelometrický zákal buď v polychromatickém („bílé“) světle, nebo v červeném světelném pásmu 650 ± 30 nm dle doporučení Analytiky MEBAK [15], případně v infračerveném pásmu 860 ± 30 nm pro měření zákalů vody dle ISO normy [16]. Na přání je zákaloměr vybaven rovněž dalšími fotopřijímači pro měření světla rozptýleného vzorkem do dopředného směru 15° nebo 25° a zpětného směru v úhlu 195° (úhlových stupňů).

Měřené fotosignály světla rozptýleného vzorkem do uvedených úhlů jsou normalizovány, tj. děleny hodnotou signálu vzbuzeného svazkem prošlým vzorkem, který měří jeho propustnost (transmitanci). Měřené hodnoty jednotlivých signálů jsou zpracovávány vestavným mikroprocesorem, který rovněž přepočítává poměrové zákalý na kalibrované hodnoty.



Obr. 3

Zvláštní předností základního přístroje modulárního turbidimetru pro výuku a cvičení (obr. 3-1) je, že umožňuje měření v běžných komerčních lahvích (kruhového průřezu) i různé barvy až do průměru 95 mm, a to i v lahvích s matným povrchem, neboť pracuje s kapalnou imerzí v měřicí komoře. Tím odpadá případné natírání povrchu měřících vzorčovníků např. silikonovým olejem k odstranění vlivu parazitního světla na měřené hodnoty, zvláště při měření málo zakalených vzorků. Přístroj je opatřen rovněž zařízením pro automatické otáčení lahví se vzorky během měřicího cyklu, který trvá cca 15 s. V průběhu cyklu otáčení lahve naměří přístroj přes 360 relativních hodnot, ze kterých automaticky spočítá střední a oceňované hodnoty a ukáže je na vestavěném číslicovém ukazateli s označením jednotek a úhlů, ve kterých byl zákal naměřen. Měřicí cyklus a další funkce zákaloměru se ovládají ručně tlačítky pod ukazatelem, nebo, což je pro řadu výukových aplikací výhodnější, pomocí vnějšího osobního počítače (14), který tvoří druhý nejvýznamnější prvek sestavy modulárního turbidimetru.

K provádění výuky různých praktických aplikací měření zákalů v pivovarském a nápojovém průmyslu je turbidimetr vybaven příslušným uživatelským softwarem (SW) (13). Základní SW sestavy umožňuje automatické měření a záznamy vývoje zákalu vzorků v závislosti na čase. Zaznamenávané soubory naměřených hodnot je možné dále zpracovat různými komerčními SW ve starších verzích DOS nebo novějších WINDOWS dle typu použitého osobního počítače.

Komunikace zákaloměru s počítačem je zprostředkována obousměrným sériovým spojením (12) typu RS232. Pro zájemce o měření zákalů pomocí AD převodníkové karty je k dispozici modulární turbidimetr i v tomto provedení. Naměřená data lze rovněž přímo tisknout v podobě grafů pomocí připojené tiskárny běžných typů (15).

Součástí zákaloměru pro měření vzorků v lahvích je i přístrojová kyveta (5)

normativního průměru pro objemy vzorků 100 až 200 ml doporučená analytickými konvencemi [12-15]. Pro měření se kyveta vkládá do komory zákaloměru pomocí držáku na lahve (2) doplněného jednoduchým středícím modulem (3). Předností držáku je, že může být vybaven ponorným pohonem magnetického míchadla pro míchání měřeného vzorku v kyvetě, což umožňuje provádět přímo v zákaloměru jak turbidimetrické, tak i pH či vodivostní titrace o uvedeném objemu vzorků, přičemž pomocí speciálního SW je možno tyto titrace zaznamenávat automaticky pomocí připojeného osobního počítače dle požadovaných výukových aplikací.

3.2 Moduly pro měření zákalů v běžných chemických zkumavkách či vialkách o objemu vzorků 5 až 20 ml

Nejvýznamnější předností vyvinutého modulárního turbidimetru nejen pro výuku, ale i pro náročnější praktické použití v pivovarské analytice jakož i analytice ostatních nápojů včetně vody je, že umožňuje pomocí nenákladných modulů měřit zákal vzorků malého objemu v běžných chemických zkumavkách či vialkách o průměru 15 až 20 (i více) mm.

Měření zákalů v chemických zkumavkách a vialkách je mimořádně výhodné nejen k provádění různých turbidimetrických titrací piva a nápojů včetně vody a meziproductů, ale i k měření růstových charakteristik mikroorganismů a kvasných zkoušek včetně testů vitality a viability kvasnic, jakož i řady sedimentografických analýz meziproductů a pomocných materiálů (stárnutí recyklovatelného PVP, sedimentace kalů atp.). Přitom lze zpracovávat velké soubory vzorků s maximální úsporou analytického materiálu a vysokou produktivitou měření zvláště za pomoci automatického zápisu pomocí počítače.

Měření ve zkumavkách (6) se provádí pomocí speciálního držáku (4), který lze v pokročilejším provedení rovněž opatřit magnetickým míchadlem pro měření titrací. Avšak titrant lze v ekonomické verzi dávkovat do vzorku ručně pomocí běžných typů pipetorů doplněných nenákladným pístovým míchadlem v případě použití držáku zkumavek bez pohonu magnetického míchadla.

3.3 Moduly pro průtoková měření

Pomocí modulů průtokových cel umožňuje již základní sestava modulárního turbidimetru, tj. zákaloměr a osobní počítač, provádět průtoková měření vzorků jak v laboratorních, tak i v provozních podmínkách.

Pro laboratorní průtoková měření jsou k dispozici nástavce na

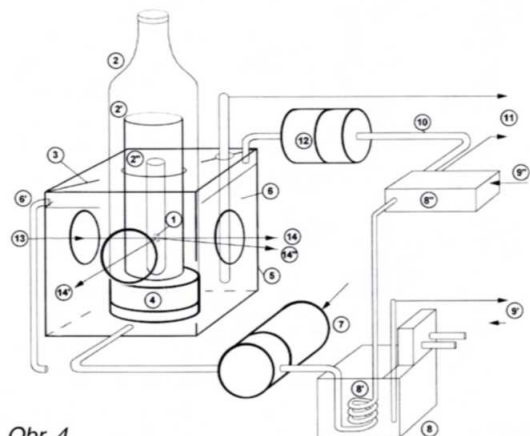
zkumavky, normativní kyvety i různé typy lahví. Na obr. 3-8 je schematicky znázorněn modul normativní kyvety v průtokovém provedení.

Jedinečnou předností modulárního turbidimetru pro výukové, ale i praktické aplikace je, že pomocí tlakové a teplotně odolné průtokové cely v provedení nerez umožňuje operativní měření přímo provozních meziproductů (sladiny, mladiny, kvasnicových disperzí i piva před a za filtrem atp.) v obtokovém uspořádání. Měření se provádí jednoduchým přenesením zákaloměru s provozní průtokovou celou do blízkosti měřeného technologického uzlu, přičemž se měřené hodnoty zákalů zaznamenávají automaticky pomocí PC. Tato aplikace je zvláště výhodná pro praktickou výuku technologie přímo na školním nebo pokusném pivovárku.

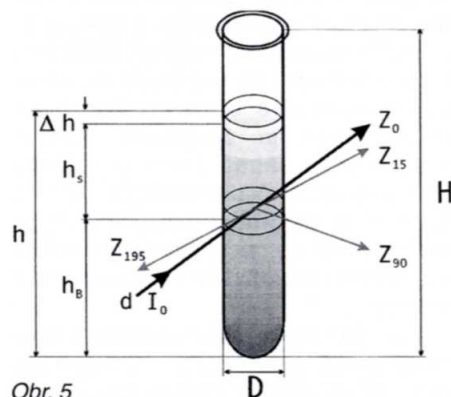
3.4 Termostatování vzorků v měřicí komoře

Celou řadu aplikací metod měření zákalů v pivovarství a nápojovém průmyslu uvedených schematicky na obr. 2 lze demonstrovat při různých teplotách. Avšak pro výuku různých kvantitativních analytických aplikací je nezbytné měřit zákal vzorků při poměrně přesně vymezených teplotách, neboť jejich zakalení závisí na teplotě. To platí nejen např. o biochemických, ale i fyzikálně-chemických turbidimetrických pivovarských a nápojových analýzách. Proto je významnou analytickou předností vyvinutého výukového turbidimetru možnost velmi přesné stabilizace teploty vzorku, resp. měřicí komory zákaloměru imerzní a zároveň termostatující kapalinou (např. v podobě čiré destilované vody), která pomocí jednoduchého (uzavřeného) hydraulického okruhu protéká měřicí komorou zákaloměru, jak je patrné ze schématu na obr. 4.

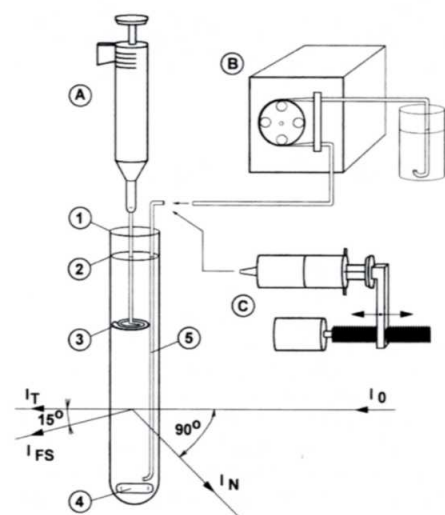
Termostatování kapalných vzorků (1) se děje v různých typech vzorčovníků jako jsou lahve (2), přístrojové kyvety (2'), zkumavky (2''), umístěných pomocí adaptérů (3) opatřených pohonem magnetického míchadla (4) v měřicí komoře zákaloměru (5) s imerzní a termostatující kapalinou (6), na úrovni přepadu (6'), čerpanou řízenou pumpou (7), alternativně do vnějších termostátů (8) s vý-



Obr. 4



Obr. 5



Obr. 6

měníkem klasického typu (8') nebo Pel-tierova typu (8'') s možností řízení (9) resp. (9') s návratem termostatické kapaliny (10) o požadované teplotě (11) přes mikrofilt (12) zajišťující požadovanou čírost termostátované imerze, která se přímo kontroluje při vlastním měření zákalu v tzv. dvouúhlovém uspořádání s chody svazků světla v budicím směru (13), směru transmisním (14) a směrech nefelometrického (14') a dopředného (14'') rozptylu.

V technicko-ekonomicky nejjednodušší verzi vyvinutého modulárního turbidimetru lze k termostátování využít běžné typy laboratorních kapalinových termostátů, přičemž je nenákladný tepelný výměník vložen přímo do kapalné náplně termostatu. Výhodou tohoto řešení je, že nedejde k rychlému znečištění termostatické a imerzní kapaliny v měřicí komoře zákaloměru. Znečištění lze ještě omezit použitím nenákladného mikronového filtru běžného typu pro mikrobiologii o ploše několika cm².

3.5 Geometrie fotosedimentačních měření

Většina pivovarských i nápojových meziproduktů či pomocných technologických disperzí (stabilizačních nebo filtračních prostředků), včetně zestárlého finálního produktu (piva), sedimentuje. Proto má velký praktický význam výuka a poznání sedimentačních procesů v nápojových disperzích.

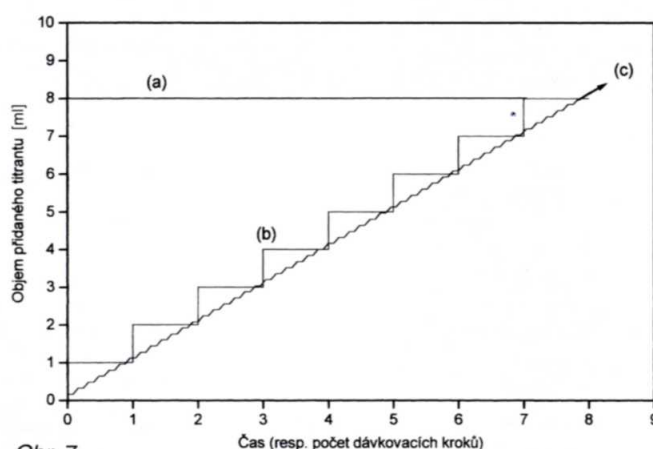
Vyvinutý modulární turbidimetr je koncipován tak, že umožňuje nejen kvalitativní demonstraci sedimentačních procesů prakticky ve všech typech nápojových disperzí v přirozeném gravitačním poli, ale též jejich poměrně přesné kvantitativní vyhodnocení jak pro potřeby výuky, tak i analytické praxe.

Na obr. 5 je schematicky uvedeno uspořádání geometrie vzorku a chodu paprsků při kvantitativních sedimentografických analýzách pomocí modulárního turbidimetru ve spojení s osobním počítačem k automatickému zápisu vývoje zákalů během sedimentace částic studované disperze. Měřit lze disperze v širokém koncentračním rozmezí a v různých úhlech rozptýleného světla.

Sedimentografické analýzy lze provádět nejen ve zkumavkách, ale též přímo v přístrojových normativních kyvetách či dokonce v lahvích (např. ke sledování tvorby sedimentu v zestárlých vzorcích piva). Výsledky měření se vyhodnocují na základě Stokesova zákona pomocí parametrů vyznačených na obr. 5, kde význam symbolů je následující: H , D – výška resp. vnitřní průměr zkumavky; h – výška sloupce sedimentující disperze; Δh – vymezení rozhraní sedimentující vrstvy disperze (přibližně rovné průřezu interagujícího svazku); h_s – výška sedimentujícího rozhraní nad interagujícím svazkem; h_b – výška svazku nad dnem zkumavky; d – průměr (výškový průřez) budicího svazku; Z_0 – transmisní (turbidimetrický) zákal; Z_{15} – zákal měřený ve směru dopředného rozptylu; Z_{90} – nefelometrický zákal měřený pod úhlem 90°; Z_{195} – zákal měřený ve směru zpětného rozptylu.

3.6 Moduly pro měření titrací

Vyvinutý modulární turbidimetr umožňuje prakticky uplatnit všechny používané způsoby nejen turbidimetrických, ale i pH a vodivostních titrací pomocí sady rozšiřujících modulů schematicky znázorněných na obr. 6.



Obr. 7

Titrace lze provádět přímo v měřicí komoře zákaloměru jak v přístrojových kyvetách s objemy vzorků 100 až 200 ml, nebo lépe, s menší spotřebou titrantu, v běžných chemických zkumavkách s objemem vzorků 5 až 20 ml.

Titraty lze dávkovat a míchat ručně pomocí běžných laboratorních pipetorů opatřených pístovým míchadélkem schematicky znázorněným na obr. 6-A. Výhodněji lze titrovat s automatickými dávkovači titrantu buď v podobě peristaltických pump (B) nebo klasických motorizovaných byret (C).

Celý proces titrace lze termostátovat pomocí modulů ukázaných na obr. 4 v širokém oboru teplot 15 až 50 °C nebo -10 až 100 °C, přičemž lze vzorky i zaváděný titrant předem vytemperovat na stejnou teplotu přímo v měřicí komoře zákaloměru.

K záznamu titrační odezvy na různé způsoby dávkování titrantu, znázorněné graficky na obr. 7, je použit připojený osobní počítač s měřicím programovým vybavením. Na obr. 7 graf (a) představuje jednorázové nadávkování objemu titrantu, (b) dávkování po stejných krocích a (c) spojitě dávkování rovnoměrnou rychlostí. Měřicí software umožňuje záznam nejen nefelometrických titrací, ale lze ho rozšířit i o záznam pH a vodivostních titrací.

Moduly pro měření titrací pracují s přesností dávkování lepší než 1 % a lze je využít vedle výuky i v celé řadě analytických metod.

Dokončení v příštím čísle