

Technische Universität Dresden
Fakultät Maschinenwesen

Institut für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik

Reinigungsverhalten modifizierter Lebensmittelinhaltsstoffe

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)**

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Clemens Otto

geboren am 04.03.1985

in Karl-Marx-Stadt

Tag der Verteidigung: 15. Juli 2016

Gutachter: Prof. Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.techn.habil. H. Rohm

Prof. Dr.-Ing. J.-P. Majschak

Reinigungsverhalten modifizierter Lebensmittelinhaltsstoffe

Otto, C. - Dresden: Technische Universität Dresden, Fakultät Maschinenwesen, Dissertation 2015, 113 Seiten, 49 Abbildungen, 8 Tabellen

Für die Reinigungseffizienz ist die Kenntnis des Wirkzusammenhangs zwischen Schmutzbeschaffenheit und Reinigungsverhalten bedeutsam, da der Reinigungsbedarf von den Schmutzeigenschaften bestimmt wird. Bisher ist jedoch unzureichend dokumentiert, worauf der Reinigungsbedarf von kohäsiven Lebensmittelrückständen im immmergierten System zurückgeführt werden kann. Anhand von Reinigungsuntersuchungen in einer Fließzelle werden die Auswirkungen physikochemischer Schmutzparameter (z.B. elektrisches Potential, energetischer Zustand, Molekülgröße) von Proteinen und Stärken getestet, um Empfehlungen für eine ressourceneffiziente Reinigungspraxis abzuleiten. Die Vielfalt der physikochemischen Eigenschaften von Lebensmittelinhaltsstoffen wird durch gezielte Modifizierung (physikalisch, chemisch, enzymatisch) simuliert und unter Anwendung verschiedener Analysetechniken charakterisiert.

Die vorgestellte Durchflusszelle ermöglicht vergleichende Untersuchungen zum Abtragsverhalten an einer Vielzahl von Verschmutzungen in verschiedenen Messkonfigurationen. Es konnten Prozessbedingungen (Fließrate, Temperatur) identifiziert werden und die Genauigkeit der Fließmethode durch Vergleich von spektroskopisch und gravimetrisch ermittelten Abtragswerten gezeigt werden. Die Reinigungsuntersuchungen an Polymerverschmutzungen zeigten eine deutliche Differenzierung hinsichtlich Polymerart und pH der Modifizierung und können auf Lifschitz van der Waals- oder elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Die Auswirkungen hitzeinduzierter Strukturveränderungen und der Proteinvernetzung waren nicht signifikant. Der Grad der enzymatischen Stärkehydrolyse wurde über rheologische Messungen und den DE-Wert charakterisiert, wobei mit zunehmender Inkubationsdauer die Reinigungseffizienz in ähnlicher Weise zur Löslichkeit steigt. Die Anwendung eines Enzymreinigers aus Diastase verbesserte signifikant die Reinigungseffizienz von Stärke- sowie Dextrinverschmutzungen und es wurde eine Modellvorstellung abgeleitet, nach der geringer kationisch geladene, niederenergetische und niedermolekulare Rückstände einen kleineren Reinigungsbedarf erfordern.

Cleaning behavior of modified food ingredients

Otto, C. - Dresden: Technische Universität Dresden, Faculty of Mechanical Science and Engineering, doctoral thesis 2015, 113 pages, 49 figures, 8 tables

Cleaning is a critical step in hygienic food production. Fundamentally, knowledge of product properties is essential to develop efficient cleaning protocols. However, little work has been done relating soil characteristics of dry starchy and proteinous soils to the cleaning performance on stainless steel surfaces. By using a flow cell in cleaning tests, the effects of physicochemical parameters (electrical potential, surface energy, molecular size) on cleaning efficiency were investigated to propose recommendations for cleaning practice. Effects of the various physicochemical properties of food ingredients were simulated by specific modification (physical, chemical, enzymatical) and characterizing the modified residues using various techniques.

The results demonstrate that the newly introduced flow cell enables the study of cleaning behavior of different types of soil in open and close circuits. It was possible to identify the role of process conditions (flow rate and temperature) and to demonstrate that the continuous flow cell method has a high accuracy by spectroscopic cleaning efficiency determination. The results of cleaning tests largely varied within one polymer type and pH modification, indicating that adhesive interactions (attractive van der Waals forces and electrostatic forces) between surfaces and polymers play a dominant role. The effects of heat-induced molecular changes and cross-linking of proteins were not significant. Hydrolysis of starch soiling material was characterized chemically and rheologically by determining the DE-value and by recording the time-course changes in torque, respectively. The cleaning tests showed a higher cleaning efficiency for lower molecular weight dextrans, which may be attributed to similar changes in solubility data. Furthermore, the addition of diastase to the cleaning fluid (demin. aqua) comparatively improved the cleaning efficiency of starch and dextrin soils at 25 °C. Finally, a simple cleaning model for cohesive solids has been proposed. According to this model, starchy and proteinous residues with lower cationic charge, lower energy and lower molecular weight require a lower cleaning effort due adequate cleaning fluid formulations.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Rohm danke ich sehr herzlich für das Vertrauen und den hervorragenden Arbeitsplatz, wodurch ich mit frei entfalten konnte. Ich danke für das stetige Interesse an meiner Arbeit, die vielen hilfreichen Ratschläge und die Unterstützung bei der Niederschrift der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. J.-P. Majschak möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Erfahrungen auf der VVD-Tagung danken.

Mein herzlicher Dank gilt auch Frau Dr. D. Jaros. Ihre erstklassige Unterstützung, Ideen und Denkanstöße trugen besonders in der Anfangsphase wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei.

Ganz herzlich möchte ich Frau Dr. S. Zahn für die tolle Zusammenarbeit danken. Ihre Übersicht, Begeisterungsfähigkeit, Geduld und Diskussionsbereitschaft unterstützten mich stets, auch in fachlich nicht so erfolgreichen Momenten.

Ich möchte allen Mitarbeitern und Doktoranden des Institutes für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik danken, die für eine sehr entspannte Arbeitsatmosphäre gesorgt haben. Ganz besonders gilt mein Dank meiner Zimmerkollegin Frau S. Struck, die mir so manch überraschende Erkenntnisse beschert hat.

Dr. F. Babick von der Arbeitsgruppe Mechanische Verfahrenstechnik der TU Dresden danke ich für die Unterstützung bei den Arbeiten am Partikelladungsdetektor. Dr. Y. Schneider möchte ich für den pflegeleichten Umgang hinsichtlich administrativer Aufgaben danken.

Ich möchte auch allen Studenten und Diplomanden (I. Ullmann, O. Tamir, J. Goldschmidt, J. Plenker, M. Ricart, M. Hauschild, M. Katzer und F. Müller) danken, die mit ihrem Einsatz bei einer Vielzahl an Versuchen zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ferner gilt mein Dank meiner Familie und meinen Freunden F. Büttner und S. Pychynski, die in jeder Situation für mich da waren.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	1
2	Grundlagen des Reinigens	5
2.1	Begriffsdefinitionen	5
2.2	Lebensmittelschmutz	5
2.2.1	Schmutzklassifizierung	6
2.2.2	Schmutzhaftung	11
2.2.3	Schmutzmodifikation	16
2.2.4	Schmutz und Fluidströmung	19
2.3	Rechtlicher Rahmen	22
2.4	Aktuelle Trends in der Reinigungstechnik	24
2.4.1	Ultraschall	25
2.4.2	Enzyme	28
3	Analyse von Reinigungsvorgängen	31
3.1	Betriebskontrolle und Modellversuche	31
3.2	Labortechnische Modellversuche	32
3.2.1	PrüfSchmutzsysteme	34
3.2.2	Fluidmesssysteme	36
3.2.3	Schmutzmonitoring	38
3.2.4	Reinigungskinetik	40
4	Material und Methoden	43
4.1	Komponenten des Reinigungssystems	43
4.1.1	Reinigungsgut	43
4.1.2	Reinigungsfluid	43
4.1.3	Schmutzpulver und Analytik	44
4.1.3.1	Feuchte	45
4.1.3.2	Proteine	45
4.1.3.3	Kohlenhydrate	46
4.1.3.4	Fette	46
4.1.3.5	Asche	47
4.2	Testschmutzherstellung und Modifizierung	47
4.3	Physikochemische Schmutzcharakterisierung	49
4.3.1	Elektrische Eigenschaften	49
4.3.2	Thermodynamische Eigenschaften	50
4.3.2.1	Oberflächenenergie	50

4.3.2.1	Löslichkeit	51
4.3.3	Thermische Eigenschaften	51
4.3.4	Molekulare Eigenschaften	53
4.3.4.1	Elektrophorese	53
4.3.4.2	Dextrose-Equivalent	55
4.3.4.3	Rheologie	56
4.4	Reinigungsuntersuchungen	56
4.4.1	Reinigung mit Fließzellensystem	56
4.4.2	Reinigungsmonitoring	58
4.4.2.1	Spektroskopie	58
4.4.2.2	Gravimetrie	60
4.4.2.3	Methode nach Dubois	60
5	Ergebnisse und Diskussion	62
5.1	Materialcharakterisierung	62
5.2	Anwendung eines Fließzellensystems	65
5.2.1	Quantifizierung von Protein und Stärke im Reinigungsfluid	65
5.2.2	Echtzeit-Quantifizierung der Reinigung	68
5.2.2.1	Einfluss der Messkonfiguration	69
5.2.2.2	Einfluss von Betriebsparametern	71
5.2.2.3	Vergleich der Detektionsmethoden	73
5.3	Vergleichende Untersuchungen zum Reinigungsverhalten	75
5.3.1	Einfluss der Säure- und Alkalibehandlung	75
5.3.2	Einfluss der Trockenbehandlung	77
5.3.3	Einfluss der Hitzebehandlung	79
5.3.4	Einfluss der Enzymbehandlung	81
5.3.4.1	Stärken	81
5.3.4.2	Proteine	86
5.4	Bewertung der Ergebnisse für industrielle Reinigung	88
5.4.1	Applikation: Enzymreiniger	88
5.4.2	Ableitung einer Modellvorstellung	90
6	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Literaturverzeichnis	96
	Abbildungsverzeichnis	107
	Tabellenverzeichnis	110
	Anhang	111
	Publikationsliste	113

Abkürzungsverzeichnis

Symbol / Abkürzung	Bezeichnung	Einheit
A	Hamakerkonstante	J
Abb.	Abbildung	-
b	Fließkanalbreite	m
c	Konzentration	g/100g; g/L; mol/L
c_t	Polymerkonzentration zum Zeitpunkt t	g/100g; g/L
d	Rohrdurchmesser	m
d_k	Küvettschichtdicke	cm
CIP	Cleaning in place	-
D	Diffusionskonstante	m ² /s
DIN	Deutsches Institut für Normung	-
DLVO-Theorie	Stabilitätstheorie von <u>D</u> erjaguin, <u>L</u> andau <u>V</u> erwey and <u>O</u> verbeek	-
EHEDG	European Hygienic Engineering and Design Group	-
E	Reinigungseffizienz	%
E_t	spektroskopisch ermittelte Reinigungseffizienz zum Zeitpunkt t	%
$E_{g,t}$	gravimetrisch ermittelte Reinigungseffizienz zum Zeitpunkt t	%
E_λ	Extinktion	-
G^{total}	Gesamtwechselwirkungsenergie	J
G^{LW}	Lifshitz-van der Waalsenergie	J
G^{EL}	elektrostatische Wechselwirkungsenergie	J
G^{AB}	Säure-Base Wechselwirkungsenergie	J
h	Fließkanalhöhe	m
i, j	Laufvariablen	-
J	Stoffstromdichte	mol/m ² s
IEP	Isoelektrischer Punkt	-
k_2	Reinigungskonstante	1/s
m_{so}	Ausgangsverschmutzung	g
m_s	Restschmutzmenge	g
m_t	abgetragene Schmutzmenge	g
M	Molmasse	g/mol
F_{hydr}	hydrodynamische Fluidkraft	N
Δp	Druckdifferenz	Pa

r_p	Partikelradius	m
r	normierte Restschmutzmenge	-
R	Reinigungsrate	g/s; g/m ² s
R_m	mittlere Reinigungsrate	g/s; g/m ² s
Re	Reynoldszahl	-
S	Reinigungskennzahl Steilheit	-
t	Zeit	s; min; h; d
T	Temperatur	°C
Tab.	Tabelle	-
u_m	mittlere Strömungsgeschwindigkeit	m/s
Q	Volumenstrom, Durchflussrate	mL/min; m ³ /s
z.B.	zum Beispiel	-
α -BN	α -Bromnaphtalen	-
γ^{LW}	Lifshitz-van der Waals freie Oberflächenenergie	mN/m
ϵ	Dielektrizitätskonstante des Fluides	F/m
$\epsilon_{(\lambda)}$	Extinktionskoeffizient	L/mol·cm
η	dynamische Viskosität	Pa·s
τ_w	Wandschubspannung	Pa
λ	Wellenlänge	nm
θ	Kontaktwinkel	°
ρ	Fluiddichte	kg/m ³
ζ	Zetapotential	mV
ψ	Oberflächenpotential	mV

1 Einleitung und Zielstellung

Energieeffizienz und Ressourcenschonung machen ein Umdenken in der Lebensmittelindustrie unerlässlich. Die Herausforderungen und gesellschaftlichen Trends rücken auch für Reinigungsprozesse in den Fokus, da aus den Stoffeigenschaften verarbeiteter Agrarprodukte und deren Wechselwirkungen mit festen Oberflächen ein differenzierter Reinigungsbedarf resultiert (BMBF, 2010; Napper, 2007). Reinigungsmaßnahmen sind als integraler Bestandteil von Verarbeitungsverfahren essentiell für hygienisch saubere Anlagenoberflächen, um unerwünschte Substanzen von festen Oberflächen möglichst rückstandsfrei zu entfernen. Die Ausnutzung von Einsparpotentialen bei der Reinigung gewinnt zudem wirtschaftlich an Bedeutung, da ungewollte Schmutzrückstände jährlich Kosten mit bis zu 0,25 % des Bruttoinlandsproduktes (bis zu 6,2 Milliarden Euro) verursachen (Zhao & Chen, 2011). Seit Ende der 1950er Jahre ist die automatische Reinigung von Rohrleitungen und Apparaten mit CIP-Systemen (Cleaning in Place) ohne manuelle zeit- und kostenintensive Zerlegung von Anlagenequipment möglich. Automatische Reinigungsprozesse belaufen sich auf unter 30 % aller anfallenden Reinigungsaufgaben und nehmen bis zu 15 % der betrieblichen Maschinenlaufzeit (Produktionszeit) ein. Auch die Ausstattung der Privathaushalte mit Geschirrspülmaschinen ist seit Anfang der 1970er Jahre kontinuierlich gestiegen und lag bundesweit 2009 bei 69 % (Fryer et al., 2011; Mauermann et al., 2009; Schraft et al., 1999; Toure et al., 2013).

In der Praxis basiert die Auslegung von Reinigungsprozessen noch immer auf Erfahrungswissen, sodass Reinigungsprotokolle überdimensioniert werden, um die Gefahr der Kontamination von Lebensmitteln aufgrund unzureichender Reinigung abzuwenden. Integrative Ansätze für effizientere Nassreinigungsprozesse existieren bei reinigungswirksamen Faktoren wie der Gestaltung des Reinigungsgutes (Hygienic Design), des Reinigungsverfahrens, der Reinigungsüberwachung und des Reinigers. Das Zusammenwirken aller vorgegebenen und variablen Faktoren bestimmt die Effizienz des Nassreinigens (Abbildung 1.1). Für Reinigungsmittel stellte erstmals Ende der 1950er Jahre der Tensidchemiker Dr. Herbert Sinner fest, dass die über das Fluid in den Reinigungsprozess eingebrachten Wirkfaktoren - Chemie, Zeitdauer, Temperatur und Mechanik - zur Reinigungseffizienz beitragen und deren gezielte Abstimmung Reinigungs-

prozesse optimiert (Al-Amoudi & Lovitt, 2007; Fryer et al., 2011). Bis heute stellen vor allem chemisch maßgeschneiderte Lösungen in Reinigerformulierungen die wichtigste Triebkraft zur Steigerung der Reinigungseffizienz dar (Krieg et al., 2009, Stanga, 2010). Die wissenschaftliche Herausforderung besteht hingegen darin Reinigungsmechanismen aufzudecken (d.h. wie Schmutztypen auf Reinigungsmaßnahmen physikochemisch reagieren), um anschließend effiziente Reinigungsprotokolle zu etablieren. In der Literatur wird jedoch wenig über den Wirkzusammenhang zwischen der Natur kohäsiver Schmutzschichten und der Reinigungseffizienz berichtet, obwohl die Entwicklung von Reinigungsplänen mit bedarfsgerechten Reinigungsbedingungen maßgeblich von dem Verarbeitungs- und Produktdesign abhängt (Wilson, 2005; Takahashi et al., 1996).



Abbildung 1.1: Reinigungswirksame Faktoren im Nassreinigungssystem

Das Reinigungsmodell von Fryer & Asteriadou (2009) zur Auswahl bedarfsgerechter Reinigungsbedingungen, die Cleaning Map, berücksichtigt praxisnah allgemein Rückstandseigenschaften, differenziert jedoch nicht innerhalb von Stoffklassen. Es ist anzumerken, dass sich die angewendeten Verfahren zur Charakterisierung auf rheologische und technologische Eigenschaften beschränken, der chemische Aufbau der Verschmutzung als Ursache dieser Eigenschaften jedoch nur übergreifend in Form der Stoffklassen (Proteine, Kohlenhydrate, Fette, Mineralstoffe) berücksichtigt wird. Innerhalb dieser Stoffklassen existieren bedeutende Unterschiede im Abtragsverhalten aufgrund

variierender chemischer Strukturen. Nachteil bislang publizierter Methoden zur Beschreibung des Reinigungsverhaltens realer Schmutzsysteme ist häufig zudem, dass Verallgemeinerungen aus Versuchen mit nur einer Modellverschmutzung abgeleitet werden.

Ziel der Arbeit sind vergleichende Untersuchungen zum Reinigungsverhalten von unterschiedlich modifizierten Lebensmittelinhaltsstoffen, um eine Modellvorstellung für ressourceneffizientes Reinigen zu entwickeln. Die Vielfalt der Eigenschaften von Lebensmittelinhaltsstoffen soll durch gezielte Modifikation simuliert und damit umfassend untersucht werden. Für diese Strategie sollen folgende Fragen geklärt werden:

- Mit welchen Reinigungsmethoden lässt sich der Abtrag verarbeiteter Biopolymere von Stahloberflächen evaluieren?
- Kann mit einem labortechnischen Fließsystem die Reinigung im immergierten System innerhalb von Stoffklassen (z.B. angetrocknete Stärken und Proteine) untersucht werden?
- Welchen Einfluss besitzen strukturbedingte physikochemische Eigenschaften der zu entfernenden Schmutzmatrix auf das Reinigungsverhalten?
- Lassen sich aus den Reinigungsuntersuchungen von modifizierten Lebensmittelinhaltsstoffen Handlungsempfehlungen oder eine Modellvorstellung für die industrielle Reinigung ableiten?

Zur Erreichung des Forschungszieles werden zuerst mögliche Reinigungsmethoden recherchiert. Mit den Erkenntnissen wird danach eine Versuchsanlage aufgebaut, die es ermöglicht, unter definierten Beanspruchungsbedingungen die Reinigungseffizienz unterschiedlicher Protein- und Stärkerückstände vergleichbar, differenzierbar, reproduzierbar und zeitaufgelöst zu bestimmen. Die Bestimmung des Reinigungsverhaltens in Echtzeit kann zur Identifizierung und Modellierung von Reinigungsphasen oder -parametern dienen. Mit dieser Versuchsanlage sollen danach reinigungswirksame Eigenschaften von Protein- und Stärkerückständen ermittelt werden, die durch Verarbeitungsbedingungen (z.B. Hydrolysieren, Erhitzen) die Struktur und Funktionalität von Schmutzbelägen beeinflussen. Es wird davon ausgegangen, dass die Modifizierung der Rückstände durch chemische und physikalische

Behandlungen sowohl praxisnah unter Verarbeitungsbedingungen simuliert als auch als nützliches Werkzeug genutzt werden kann, um dessen physikochemische Eigenschaften maßgeschneidert zu kontrollieren und damit Wechselwirkungen sowie den Reinigungserfolg zu beeinflussen. Zur Bestimmung des Modifizierungsgrades der behandelten Protein- und Stärkerückstände ist dessen zielgerichtete Charakterisierung erforderlich. Es wird daher vergleichend analysiert, welche physikochemischen Polymerparameter (z.B. elektrisches Potential, energetischer Zustand, Molekülgröße) charakteristisch für das Verhalten des Schmutzes beim Nassreinigen sind, um eine ressourceneffiziente Auswahl von Reinigungsverfahren und -parametern zu ermöglichen. Anschließend soll durch Betrachtung reinigungsrelevanter Kennwerte im Abtragsverlauf die Frage geklärt werden, inwieweit eine allgemeine Modellvorstellung aus den Testversuchen abgeleitet werden kann, um das Reinigungsverhalten kohäsiver Schmutzfilme zu beschreiben.

Die Ergebnisse sollen dazu beitragen, die Verarbeitung hochwertiger Lebensmittelprodukte zu effektiveren, indem organische Schmutzmatrizes auf nach abtragsrelevanten Eigenschaften klassifiziert und praxistaugliche Empfehlungen für das zu erwartende Reinigungsverhalten gegeben werden. Alleinstellungsmerkmal des Vorhabens stellen Reinigungsuntersuchungen innerhalb von Stoffklassen mit unterschiedlich physikochemisch modifizierten und charakterisierten Schmutzmatrizes in einem labortechnischen Fließzellensystem dar.

2 Grundlagen des Reinigens

2.1 Begriffsdefinitionen

Dem Anforderungsprofil von Hygiene- und Reinigungsnormen sind wichtige Begriffe vorangestellt. Nach DIN EN 1672:2005 und DIN 10516:2009 stellt Schmutz jede unerwünschte Substanz dar, einschließlich Ablagerungen wie Lebensmittelreste, Mikroorganismen und Reinigungs- oder Desinfektionsmittelrückstände. Unter Reinigung wird das Entfernen unerwünschter Stoffe auf ein akzeptables Minimum verstanden, bei dem chemische, physikalische und mikrobiologische Unbedenklichkeit gewährleistet ist. Ein theoretischer Sauberkeitsgrad bzw. Reinigungseffekt von 100 % ist unter üblichen Bedingungen kaum zu erreichen, da immer Adsorptionsschichten zurückbleiben. Deshalb wird allgemein davon ausgegangen, dass der Schmutz bis zu einem Grenzwert vom Reinigungsgut abgetragen wird. Als Reinigungsgut finden in der Lebensmittelindustrie häufig Edelstahlwerkstoffe Anwendung, da Edelstahl sich gut verarbeiten lässt und beständig ist (Bobe & Wildbrett, 2006). Im Gegensatz zur Trockenreinigung als grobes Vorreinigungsverfahren werden unter der Nassreinigung Verfahren zusammengefasst, in denen Wasser oder wässrige Lösungen von Reinigungsmitteln verwendet werden. Reinigungsmittel bestehen in der Regel aus einer Mischung einer oder mehrere Chemikalien, die bestimmte anwendungsspezifische Aufgaben erfüllen. In Anlagen mit CIP-Reinigung wird der Schmutz zudem automatisch entfernt, d.h. die Reinigung wird ohne Demontage von Anlagenteilen durchgeführt. Im Anschluss an den Reinigungsvorgang werden Mikroorganismen (Bakterien, Hefen, Pilze, Algen, Viren, Protozoen) durch chemische oder physikalische Desinfektionsverfahren auf ein Niveau abgetötet, das weder gesundheitsschädlich ist noch die Produktqualität oder den Produktionsablauf beeinträchtigen (DIN 10516:2009; Kirst & Schmidt, 2011).

2.2 Lebensmittelschmutz

In der Lebensmittelindustrie gehören Lebensmittelablagerungen zu den wichtigsten Verschmutzungsquellen. Aus der Verarbeitung pflanzlicher und tierischer Rohware resultieren Verschmutzungen an produktberührenden Produktionsteilen, die chemisch mehr oder weniger auf Proteinen,

Kohlenhydraten, Fetten oder Mineralien basieren. Typische Beispiele aus drei Industriezweigen sind nachfolgend erläutert.

In der Milchindustrie stellt die Adhäsion von Milchproteinen in Pasteurisationsanlagen eine Herausforderung für viele Betriebe dar, da sich dadurch der Wärmeübergang und die Produktqualität verschlechtern. Bei der Anlagerung wird den Molkenproteinen der Milch eine große Bedeutung beigemessen, da diese bei Aggregationsreaktionen beteiligt sind, die besonders an heißen Oberflächen stattfinden. Das Molkenprotein bindet sich auch an das Phosphoprotein Casein als mengenmäßig wichtigste Eiweißfraktion in der Milch. Zudem können sich aus den Milchsäuren resistente weiße oder gräuliche Filme wie Milch- und Kesselstein auf Wärmeaustauscherflächen bilden (Parbhu et al., 2006). In der Backwarenindustrie bewirkt die Klebrigkeit von Teigen und das Anhaften an Mischern negative Effekte auf den Umgang mit Teigen und auf die Brotqualität. So verursacht die Teigklebrigkeit eine niedrigere Knettoleranz und reduziert die Teigfestigkeit sowie das Brotvolumen. In der Gegenwart von Wasser sind dabei maßgeblich die Weizenproteine (Gluten) für die Struktur und Teigelastizität verantwortlich, während gelartige Stärkestrukturen klebrige Schichten generieren. Werden der Rezeptur zusätzlich Eier beigefügt, wie bei der Teigwarenherstellung, erhöht sich die Menge an anhaftenden Verschmutzungen, welche insbesondere nach längerem Antrocknen nur schwer entfernbar sind (Adhikari et al., 2001; Stanga, 2010). In der Fleischindustrie hat die Reinigung von mit Blut verschmutzten Oberflächen besondere Priorität, da es die häufigste Anschmutzung und idealer Nährboden für Mikroorganismen ist. Die ausgeprägte Tendenz der Proteine zur Denaturierung, Gelierung (Kollagen), Polymerisation und Antrocknung erschweren die Reinigung erheblich (Köhnlein et al., 2008).

Neben der Reinigung unerwünschter Lebensmittelablagerungen wird in der Literatur auch der gezielte Einsatz adhäsiver Lebensmittelinhaltsstoffe im Zusammenhang mit Lebensmittel-Coatings, Naturklebern sowie als Modellverschmutzungen für Reinigungs- und Desinfektionsversuche beschrieben.

2.2.1 Schmutzklassifizierung

Saubere Oberflächen verschmutzen in Kontakt mit Verarbeitungsprodukten, indem diese haften bleiben. Je nach Anlagenoberflächen- und Schmutztyp stellt dies für

die Reinigung eine wissenschaftliche und industrielle Herausforderung in unterschiedlichen Skalenbereichen dar, da Prozessanlagen durch das Fluid und deren chemische Reaktion sauber werden, die im Meso- bis Nanobereich stattfindet. Abbildung 2.1 zeigt dazu die verschiedenen Längenskalen, die bei der Verschmutzung und der Reinigung involviert sind. Reinigungstechnisch wird Schmutz in organische, biologische, mineralische oder zusammengesetzten Rückstände eingeteilt, um allgemein die Identifizierung geeigneter Reinigungsmethoden zu ermöglichen. Diese qualitative Einteilung ist häufig unzureichend, da hinsichtlich einer konkreten Verschmutzung auch Merkmale wie die stoffliche Homogenität (eingebettet, schichtweise, frei), die Verschmutzungsbedingungen, der Haftmechanismus, die Form sowie die Schmutzmenge und -zustand relevant sind (Akhtar et al., 2010; Wildbrett, 2006).

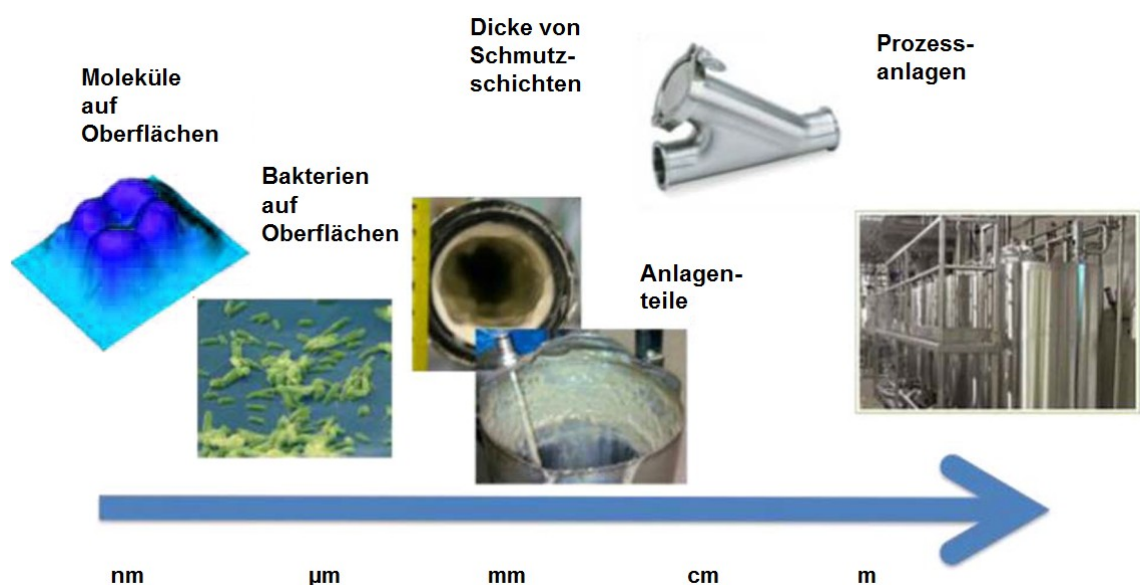


Abbildung 2.1: Illustration unterschiedlicher Längenskalen bei der Reinigung (Akhtar et al., 2010)

Um je nach Anwendungsfall ein tieferes Verständnis für die Natur konkreter Schmutztypen entwickeln zu können, klassifizierte Epstein (1983) abgeschiedene Verschmutzungen in einer 5x5 Matrix nach dem Prozess der Schmutzanlagerung (Fouling) und der stofflichen Veränderung. Diese Matrix kategorisiert Schmutztypen nach fünf Ablagerungsmechanismen, welche auch kombiniert vorliegen, in:

- Verschmutzung durch Kristallisation bei dem eine eine gelöste Stoffkomponente auf dem Substrat in den festen Aggregatzustand übergeht (z.B. Kalk)

- Verschmutzung durch Sedimentation mit der Anhaftung von Einzelpartikeln oder Schichten an der Oberfläche (z.B. Stärkeschichten)
- Verschmutzung durch chemische Reaktionen von Fluidbestandteilen (z.B. Proteindenaturierung)
- Verschmutzung durch Korrosion nach chemischer oder elektrochemischer Reaktion der Metalloberfläche mit der Umgebung (Metallauflösung)
- Biologische Verschmutzung durch die Anlagerung von Mikroorganismen (z.B. Biofilmbildung)

Jeder Verschmutzungsvorgang läuft in fünf Schritten von Induktionsphase über Transportphase, Anhaftung, dem partiellen Abtrag bis hin zur Alterung (stoffliche Veränderungen) ab. Die Phasen sind in der Literatur gut beschrieben. Als Triebkräfte der Phasen sind maßgeblich Mechanismen mit entropischem Charakter verantwortlich (z.B. konformative Umwandlung, Dehydration, Neuverteilung von geladenen Gruppen an der Grenzfläche). Ausdruck finden diese Relaxationsmechanismen häufig mit Hilfe der thermodynamischen Zustandsfunktion ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$), wonach sich die Schmutzhaftung an fest-flüssig Grenzflächen ereignet, wenn die freie Gibbsenergie ΔG kleiner null ist, sodass Reinigungsbeanspruchung aufgebracht werden muss, um die Ablösung zu bewirken (Czeslik, 2006; Rabe et al., 2011).

Um das Verständnis für die industrielle Reinigungspraxis und Reinigungsmechanismen zu verbessern, publizierten Fryer & Asteriadou (2009) einen allgemeinen Lösungsansatz, welcher den Reinigungsaufwand auf die Schmutzeigenschaften zurückführt und Empfehlungen zu wirksamen Reinigungsmitteln (Wasser, Heißwasser, Chemikalien) gibt (Abbildung 2.2). Lebensmittelrückstände können demnach in Abhängigkeit von Viskositäts- oder Festigkeitswerten drei Schmutztypen zugeordnet werden; Typ 1, Viskose Fluide (z.B. Joghurt, Tomatenpaste); Typ 2, Biofilme (z.B. Hefen, Bakterien); Typ 3, Kohäsive Feststoffe (z.B. Protein, Stärken). In Hinblick auf die Löslichkeit der Schmutztypen gilt grundsätzlich, dass alkalische Reinigungsmittel organische Substanzen auflösen und Säuren mineralische Ablagerungen. Viele Rückstände erfordern jedoch konfektionierte Reiniger zur Schmutzentfernung, da Mischungen organischer und anorganischer Bestandteile sich gegenseitig vor alkalischen oder

sauren Reinigern schützen. Für effiziente Reinigungsvorgänge sind daher maßgeschneiderte Reinigungsmittel den Grundchemikalien vorzuziehen (Stanga, 2010).

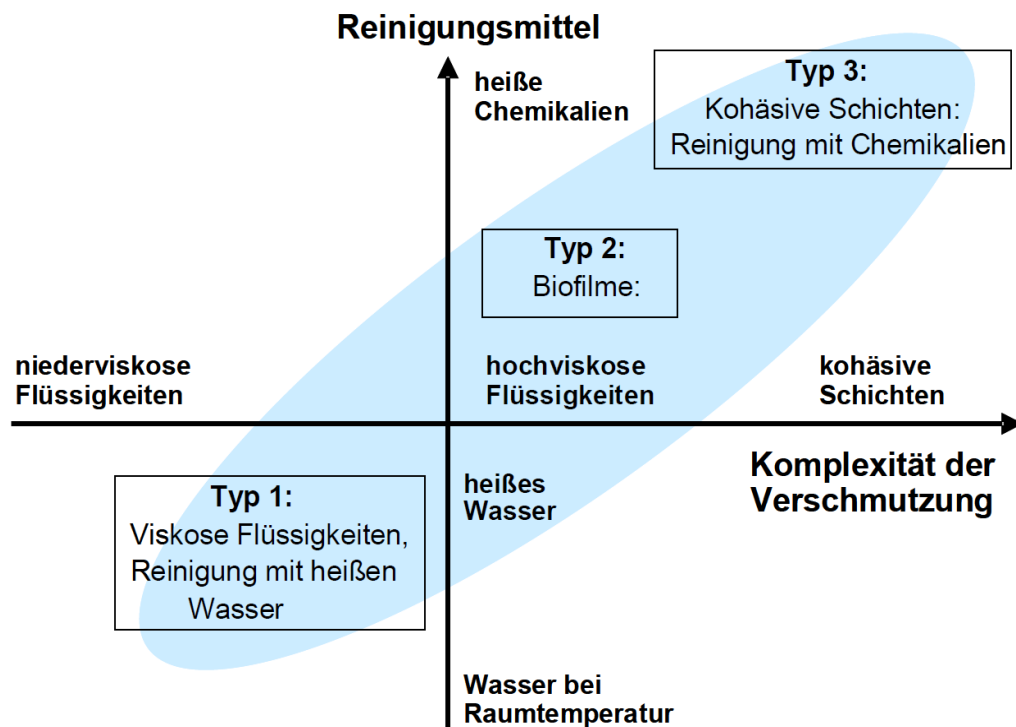


Abbildung 2.2: Reinigungskarte zur Klassifizierung des Reinigungsbedarfs von Schmutzablagerungen (nach Fryer & Asteriadou, 2009)

Schmidt (1997) und Kirst & Schmidt (2011) unterteilen Lebensmittelschmutz nach dem Löslichkeitsverhalten gegenüber wässrigen Medien (Tabelle 2.1). Die physikalischen Eigenschaften des Schmutzes bewirken demnach in jedem Reinigungsmittel eine spezifische Löslichkeit. So ist beispielsweise frisch anhaftender Schmutz in einer kühlen Lösung generell einfacher zu lösen als alte, angetrocknete oder angebackene Rückstände bzw. komplexe Filme. Viele fettbasierte Verschmutzungen sind Emulsionen und können mit heißem Wasser über dem Schmelzpunkt weggespült werden. Hartnäckigere Fettrückstände können mit alkalischen Detergenzien mit guter Emulgierfähigkeit entfernt werden. Proteinbasierte Rückstände, besonders hitzedenaturierter Schmutz ist am schwierigsten zu entfernen. Tatsächlich wird das Casein der Milch für seine Klebeeigenschaften bei vielen Klebern und Farben verwendet. Allgemein werden hochalkalische Reinigungsmittel mit peptisierenden Lösungseigenschaften eingesetzt. Synthetische Waschmittel erhöhen zusätzlich die Benetzbarkeit und

Suspendierbarkeit. Zu kohlenhydratbasierten Verschmutzungen gehören einfache Zucker und maßgeblich Stärken. Einfachzucker sind sehr gut in warmen Wasser löslich und damit einfach entfernbar. Stärkerückstände erfordern je nach Typ milde Detergenzien zur Entfernung. In Verbindung mit Fetten oder Proteinen sind hoch alkalische Reiniger gebräuchlich.

Tabelle 2.1: Charakteristika von Lebensmittelablagerungen (nach Schmidt, 1997)

Ablagerung	Löslichkeit	Grad der Entfernbarkeit	Hitzeinduzierte Reaktionen
Zucker	wasserlöslich	leicht	Karamelisierung
Fett	alkalilöslich	schwierig	Polymerisierung
Protein	alkalilöslich	sehr schwierig	Denaturierung
Stärke	wasser- und alkalilöslich	leicht bis moderat	Verkleisterung
Monovalente Salze	wasser- und säurelöslich	leicht bis schwierig	nicht signifikant
Polyvalente Salze	säurelöslich	schwierig	Wechselwirkung mit anderen Bestandteilen

Mineralbasierte Verschmutzungen können entweder sehr leicht bis schwierig ablösbare Ablagerungen oder Filme sein (Kirst & Schmidt, 2011; Schmidt, 1997). Die Erdalkalien Calcium und Magnesium sind für die Wasserhärte verantwortlich und in den meisten Mineralfilmen involviert. Beim Erhitzen oder Alkalisieren verbinden sich die Erdalkalien mit Carbonaten und anderen Säureresten (z.B. Cl^- , SO_4^{2-}) zu hoch unlöslichen Komplexen. Für die Entfernung werden säurehaltige Reiniger mit Komplexbildnern, die mit den Fällungionen um die Metallionen konkurrieren, eingesetzt. Beispiele für Härteausfällungen sind Wasserstein (CaCO_3), Milchstein ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Bierstein (CaC_2O_4), Weinstein ($\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) und Silikatsteine. Partikuläre oder unlösliche Verschmutzungen wie Sand oder Lehm erfordern tensidhaltige Reiniger. Bei verkohlten Materialien finden organische Lösungsmittel Anwendung (Michalski et al., 1997; Schmidt, 1997). Keine der publizierten Klassifizierungen ist vollständig umfassend oder falsch. In der Tat können verschiedene Schmutztypen durch diese unterschiedlichen Einteilungen definiert werden. Die Beschaffenheit der Verschmutzungen und ihre Löslichkeit sind sehr wichtig, jedoch sollten auch der Zustand und die Form des Schmutzrückstandes (z.B. hydratisiert partikulär, gelartig, biofilmartig) in Betracht gezogen werden, wenn Reinigungsmaßnahmen geplant werden (Toure et al., 2013).

2.2.2 Schmutzhaftung

Haftkräfte sind die Ursache aller Oberflächeneffekte, die zur Verschmutzung fester Oberflächen führen und deren Reinigung im immmergierten System beeinflussen. Damit die Nassreinigung erfolgreich ist, müssen wirksame Haftkräfte überwunden werden. Die Beeinflussung der Wechselwirkungskräfte innerhalb des Schmutzes (Kohäsionskräfte) und zwischen Oberfläche und Schmutzschicht (Adhäsionskräfte) kann dabei zu kürzeren Reinigungszeiten führen. Strukturbedingte physikochemische Einflussfaktoren, die die Haftkräfte bestimmen, zeigt Abbildung 2.3, wobei nicht alle Mechanismen verstanden sind. Besonders der Einfluss der Schmutzmatrix wurde zuletzt intensiv untersucht (Bode et al., 2007; Zorita et al., 2010).

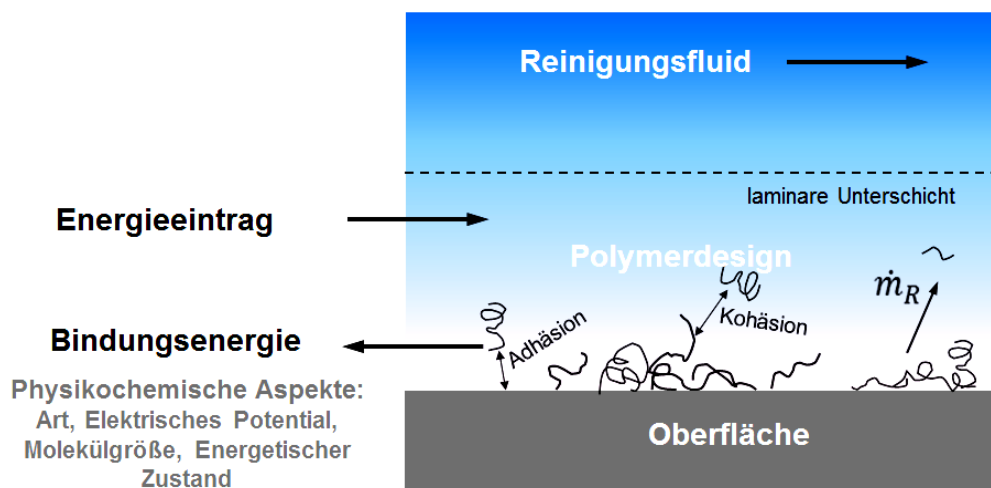


Abbildung 2.3: Schematisches Nassreinigungssystem mit wirksamen Haftkräften

Die theoretische Grundlage zur Quantifizierung von Schmutzpartikel-Oberflächeninteraktionen in wässrigen Medien ist die Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek Theorie (DLVO). Der klassische DLVO-Ansatz (Deryagin & Landau, 1941; Verwey & Overbeek, 1955) umfasst Lifshitz-van der Waals Kräfte (LW) und elektrostatische Kräfte (EL). LW Kräfte sind kurzreichend (ca. 100 nm) und immer anziehend. Sie sind schwache Kräfte zwischen neutralen stabilen Molekülen und lassen sich über quantenmechanische Vorgänge erklären. Die Elektronenbewegungen in einem Atom oder Molekül führen zu einer Ladungsfluktuation, die einen zeitlich veränderlichen Dipol zur Folge hat. Elektrostatische Wechselwirkungen sind weitreichend (bis 1 μm) und können anziehend oder abstoßend sein, je nach der Ladung der Oberflächen. Das Auftreten von Schichten von Ladungsträgern an Phasengrenzen wird als

elektrische Doppelschicht bezeichnet und ist für die Bindung von Produktresten an eine Kontaktfläche ausschlaggebend. Die Theorie wurde später durch van Oss um Säure-Base Kräfte erweitert, die die Fähigkeit verschiedener Materialien zur Elektronenaufnahme und -abgabe involvieren (van Oss et al., 1986). Die sogenannten Säure-Basekräfte sind die Triebkraft für hydrophobe Anziehung, hydrophile Abstoßung und die Löslichkeit von Polymeren in Wasser. Allgemein ist es eher üblich die Energien als die Kräfte zu berechnen. Da die Kraft die Ableitung der Energie über dem Weg ist, können sie jedoch einfach ineinander umgerechnet werden.

Im kolloidalen Bereich von (1 nm - 1 µm) kann die Haftung von Partikeln, Polymeren und Mikroorganismen an festen Oberflächen durch die Summe von van der Waals (G^{LW}), elektrostatischen (G^{EL}) und Säure-Base (G^{AB}) Energien beschrieben werden (Michalski et al., 1997; Vilinska & Rao, 2011; Visser, 1995):

$$G^{total} = G^{LW} + G^{EL} + G^{AB} \quad 2.1$$

Die Berechnung der Wechselwirkungskräfte hängt von der Geometrie der interagierenden Phasen ab. Nach Vilinska & Rao (2011) können für ein Kugel-Kugel System folgende Gleichungen genutzt werden:

Lifshitz-van der Waals Energie

$$G^{LW} = -\frac{A}{12} \cdot \left[\frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \left(\frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \right) \right] \cdot \left(\frac{1}{1 + 1,77 \left(\frac{2\pi H}{\lambda} \right)} \right) \quad 2.2$$

Elektrostatische Wechselwirkungsenergie

$$G^{EL} = \frac{\pi \epsilon r_{p1} r_{p2} (\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2)}{16(r_{p1} + r_{p2})} \cdot \left[\frac{2\psi_{01}\psi_{02}}{\psi_{01}^2 + \psi_{02}^2} \ln \frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} + \ln(1 - e^{-2\kappa H}) \right] \quad (\psi_0 < 25 \text{ mV}) \quad 2.3$$

Säure-Base Wechselwirkungsenergie

$$G^{AB} = \pi r_{p1} \lambda \Delta G_{adh}^{AB} e^{[(d_0 - H)/\lambda]} \quad 2.4$$

wobei H (m) der Partikelabstand, r_{p1} (m) und r_{p2} (m) die Radien der interagierenden Partikel, ψ_{01} (V) und ψ_{02} (V) die Oberflächenpotentiale der interagierenden Partikel, ϵ (F/m) die elektrische Dielektrizitätskonstante, κ (m^{-1}) der Kehrwert der

Doppelschichtdicke, A (J) die Hamakerkonstante, d_0 (0,157 nm) der minimale Abstand zwischen zwei Oberflächen, λ (0,6 nm) die Korrelationslänge von Wassermolekülen, ΔG_{adh}^{AB} (J) die Säure-Basekomponente und $x = H/(r_{p1} + r_{p2})$ und $y = (r_{p1}/r_{p2})$ ist (Hogg et al., 1966; Vilinska & Rao, 2011).

Für die Berechnungen der Wechselwirkungsenergien sind Partikelradius, elektrische Doppelschichtdicke und Oberflächenpotential (durch den Austausch mit Zetapotentialwerten) bekannt oder messbar. Die einzigen Unbekannten sind die Hamakerkonstante A und die Säure-Basekomponente ΔG_{adh}^{AB} . Die Hamakerkonstante beeinflusst direkt die Höhe der Lifshitz-van der Waalsenergie und kann nach Vilinska & Rao (2011) mit zwei unterschiedlichen Methoden evaluiert werden. Die erste Methode ist der mikroskopische Ansatz, bei dem die Summe aller Wechselwirkungen zwischen Atompaaeren bestimmt wird. Die zweite Methode ist der makroskopische Ansatz, bei dem Partikel und das Medium als kontinuierliche Phase betrachtet werden. In der Gegenwart eines flüssigen Mediums weicht die van der Waals Energie zwischen Partikeln ab, sodass die Hamakerkonstante durch eine effektive Hamakerkonstante ersetzt wird. So kann deren Wechselwirkung bis zum Faktor 10 kleiner sein als in gasförmiger Umgebung. Für den Fall zweier Partikel (1 und 2) im einem flüssigen Medium (3) kann die effektive Hamakerkonstante A_{123} abgeschätzt werden durch:

$$A_{123} = (A_{11}^{1/2} - A_{33}^{1/2})(A_{22}^{1/2} - A_{33}^{1/2}) \quad 2.5$$

A_{11} , A_{33} und A_{33} sind die Lifshitz-van der Waals Konstanten verschiedener Materialien, welche jeweils die Wechselwirkungen zwischen identischen Materialien im Vakuum kennzeichnen. Für die Berechnung individueller Hamakerkonstanten von festen Oberflächen hat van Oss (1993) einen sehr einfachen Ansatz vorgestellt. Er fand heraus, dass der Kontaktwinkel θ ($^\circ$) eines apolaren Lösungsmittels L mit der Oberflächenspannung $\gamma_L = \gamma_L^{LW}$ auf einer festen Oberfläche direkt mit der Hamakerkonstanten über die Gleichungen mit $a_0 = 0,157$ nm verknüpft ist:

$$A_{11} = \gamma_1^{LW} 0,24 \pi a_0^2 \quad 2.6$$

und

$$(1 + \cos\theta)\gamma_L = 2\sqrt{\gamma_1^{LW}\gamma_3^{LW}} \quad 2.7$$

Ein typisches apolares Lösungsmittel für diesen Zweck ist α -Bromnaphtalen

(α -BN). Für diese Flüssigkeit ($\gamma_L^{LW} = 44,4 \text{ mJ/m}^2$) ist der Beitrag zur Oberflächenspannung einer festen Materialoberfläche:

$$\gamma_1^{LW} = 11,1(1 + \cos\theta_{\alpha\text{-BN}})^2 \quad 2.8$$

Die Berechnung der polaren Energiekomponente $\Delta G_{\text{adh}}^{\text{AB}}$ kann auch mit Hilfe des van Oss Säure-Base-Ansatz über Kontaktwinkelmessungen erfolgen, wobei jedoch mindestens drei Testflüssigkeiten mit bekannten Oberflächenenergien notwendig sind. Die Wasserlöslichkeit von Polymeren ist dabei nur gegeben, wenn $\Delta G_{\text{adh}}^{\text{AB}} > 0$ ist. Der Vorteil des van Oss-Ansatzes ist, dass Materialien aus der Praxis charakterisiert werden können, auch in Anwesenheit von Oxidschichten auf Metallen oder Resten von Detergenzen nach der Reinigung (van Oss, 1993; Visser, 1995, Zhao et al., 2004).

Zur Veranschaulichung des Gesamtpotentials verschiedener Wechselwirkungstypen ist es üblich, diese als eine Funktion des Partikelabstandes von einer festen Oberfläche darzustellen (Abbildung 2.4). Die potenzielle Energie passiert dabei ein Minimum, welches der engsten möglichen Annäherung zwischen Partikel und der zu reinigenden Oberfläche entspricht. Das Maximum ist ein Maß für die erforderliche potentielle Energiebarriere, die beim Reinigungsvorgang überwunden werden muss. Anhaftende Partikel sind dabei umso einfacher zu entfernen je kleiner die Energiebarriere ist. Zudem wurde beobachtet, dass Detergenzien bei niedrigen Energiebarrieren besser an den Oberflächen adsorbieren können und der Reinigungsvorgang gefördert wird.

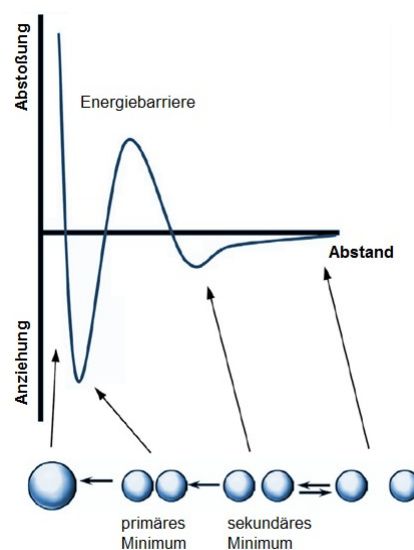


Abbildung 2.4: Wechselwirkungspotential zwischen Partikeln (Piorkowski & McClements, 2013)

Ansteigende Elektrolytkonzentrationen und ein abnehmender pH senken das Maximum der Energiebarriere. So bewirken hohe Konzentrationen von Calciumionen anziehende Wechselwirkungen, die im Vergleich zu demineralisiertem Wasser zu einer signifikant niedrigeren Reinigungseffizienz führen. Das pH-abhängige Oberflächenpotential als Maß für die Oberflächenladung kann nicht direkt gemessen sondern wird über die Oberflächenladungsdichte (δ), das elektrische Potential (Ψ) oder das Zetapotential (ζ) charakterisiert. Das Zetapotential ist die elektrische Ladung an der Scherebene, welche als Abstand von der Teilchenoberfläche definiert ist, bei der die Gegenionen im elektrischen Feld in einer fest und geordneten Schicht adsorbiert bleiben. Viele Schmutzsubstanzen wie Molkenprotein nehmen in wässrigen Lösungen oberhalb des IEP negative Ladung an, wobei die Höhe der Ladung mit ansteigendem pH zunimmt (Abbildung 2.5).

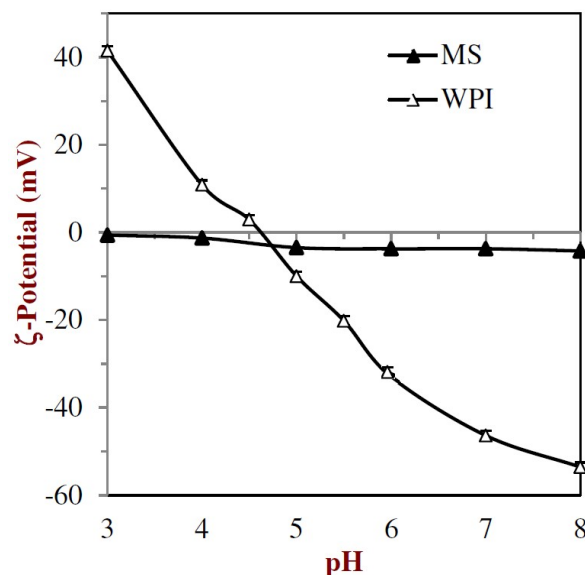


Abbildung 2.5: Einfluss des pH auf die Partikelladung von Molkenproteinisolat (WPI) oder modifizierter Stärke (MS) (Piorkowski & McClements, 2013)

Dies ist ein Grund, warum Reinigungsvorgänge durch alleinigen Zusatz von alkalisierten Lösungen verbessert werden. Im Gegensatz zur elektrostatischen Wechselwirkungsenergie wird die van der Waals Energie gegenüber pH-Änderungen und Elektrolytkonzentration nicht sehr stark beeinflusst. Ein Möglichkeit die van der Waals Kraft zu verändern, kann durch entsprechende Adsorptionsschichten (Materialart, Mikrostrukturierung) oder die Partikelgröße erfolgen (Al-Amoundi & Lovitt, 2007; Piorkowski & McClements, 2013; Von Rybinski, 2007).

2.2.3 Schmutzmodifikation

Verschiedene physikalische und chemische Effekte bei der Lebensmittelverarbeitung modifizieren die Struktur organischer Lebensmittelablagerungen und beeinflussen die Schmutzhaftung an produktberührenden Oberflächen. Das Interaktionsschema in Abbildung 2.6 stellt darüber hinaus für eine definierte Reinigungsbeanspruchung einen Zusammenhang zwischen strukturbedingten physikochemischen Eigenschaften von Polymerrückständen, den Haftmechanismen und dem Reinigungsverhalten dar. Hier ist von Interesse, inwieweit die Prozessbedingungen Säuern, Trocknen, Vorerhitzen und Polymerisieren bzw. Hydrolysieren die Strukturveränderungen einzelner Biopolymere induzieren und deren Abtrag beeinflussen.

Säuern überführt organischen Schmutz durch Protonierung allgemein in Systeme mit höherer kationischer Ladung und Hydrophobizität. Entsprechend dem Zetapotential bewirkt eine höhere kationische Ladung größere Anziehungskräfte, sodass mehr Rückstände auf der Oberflächen haften bleiben und der Abtrag schwieriger wird (Lopez et al., 2010; Stanga, 2010).

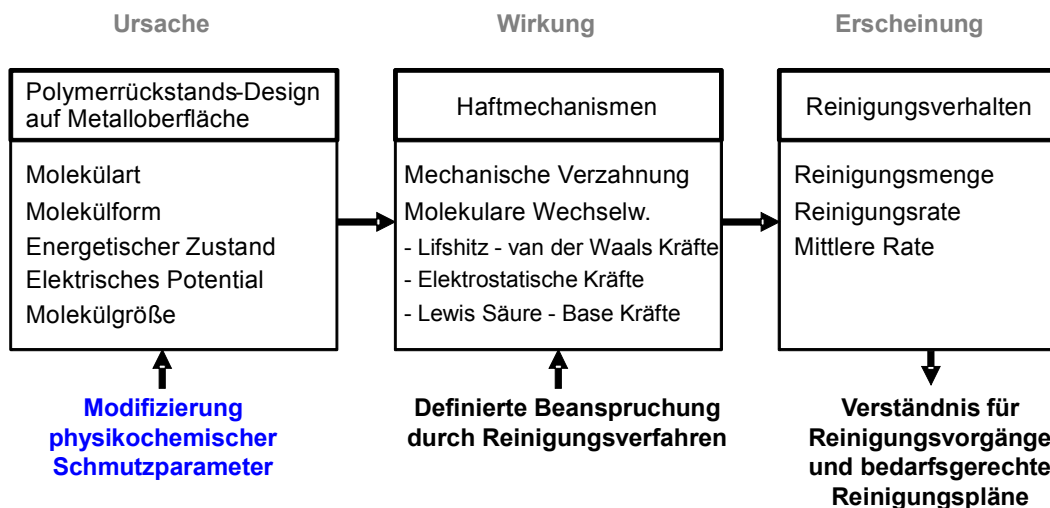


Abbildung 2.6: Interaktionsschema zu physikochemischen Einflussfaktoren von Polymerrückständen und deren Reinigungsverhalten

Mauermann et al. (2012) berichten von einem Abfall kohäsiver Wechselwirkungskräfte innerhalb des Schmutzes sowie zwischen Schmutz und Oberfläche, wenn die Oberfläche und protein- oder stärkebasierte Verschmutzungen eine gleichartige Ladung aufweisen. Itoh et al. (1995) erklären dabei die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen β -Lactoglobulin und rostfreiem Stahl durch modifizierte Amino- oder Carboxylgruppen. Prochaska et al.

(2007) zeigen für unterschiedliche Stärken, dass die Substitution polarer Carboxylgruppen zu einer verbesserten Oberflächenaktivität führt und von einem Abfall der Viskosität begleitet ist, besonders bei $\text{pH} < 4,0$. Die Ladungsverteilung um ein geladenes Kolloidteilchen, deren Ladung von Protonierungsvorgängen bestimmt wird, skizziert Abbildung 2.7. Ein Teil der Gegenionen befindet sich sehr nah an der Teilchenoberfläche (Stern-Schicht). Die restliche Ladung ist diffus verteilt und reicht bis weit in die Lösung hinein (diffuse Schicht). Der diffuse Anteil der Doppelschicht ist verantwortlich für die elektrostatische Wechselwirkung und beeinflusst die Stabilität und Rheologie des Systems (Lyklema, 1999).

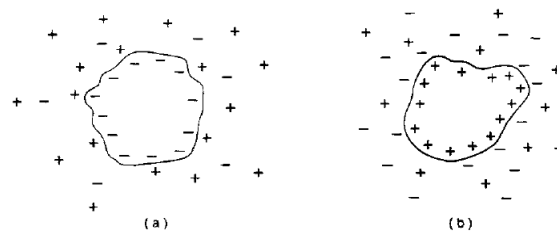


Abbildung 2.7: Ladungsverteilung um ein Kolloidteilchen (a) $\text{pH} > \text{IEP}$; (b) $\text{pH} < \text{IEP}$ (Lyklema, 1999)

Trocknen entfernt Wasser aus einem Substrat und führt zur Volumenreduktion, sowie zur Umlagerung fester Bestandteile und Polymerisation, insbesondere wenn die Temperaturen relativ hoch sind (Abbildung 2.8). Eine höhere Packungsdichte erhöht die Kohäsionskräfte in Filmen und erschwert den Abtrag und die Dispergierung (Jonhed et al., 2008; Stanga, 2010). Zudem ändert sich die Lifshitz-van der Waals Energie des Schmutzes. Liu et al. (2006) zeigten für die Entfernung von Tomatenpaste in unangebackener ($\gamma^{\text{LW}} = 29,2 \text{ mN/m}$) sowie angebackener ($\gamma^{\text{LW}} = 30,6 \text{ mN/m}$) Form einen Anstieg der Haftfestigkeit auf Stahl.

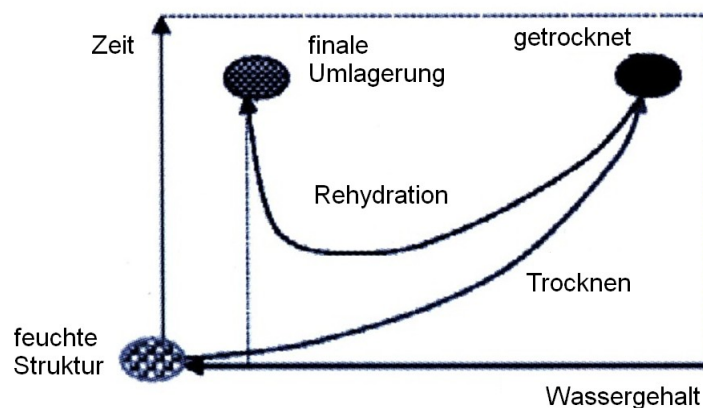


Abbildung 2.8: Irreversible Modifikation der Lebensmittelstruktur durch Trocknen (Stanga, 2010)

Ebenso untersuchten Detry et al. (2011) den Einfluss der Trocknungsgeschwindigkeit auf die Stärkekornhaftung und führten diese auf physikochemische Benetzungsmechanismen zurück. Die van der Waals Anziehung lässt sich demnach immer reduzieren, wenn das Antrocknen von Belägen vermieden wird.

Auch die Behandlung von Lebensmitteln oberhalb von 60 °C (Kochen, Pasteurisieren und Sterilisieren) bewirkt Strukturveränderungen. So wird berichtet, dass globuläre Proteine durch die Denaturierung Formänderungen unterliegen, bei denen hydrophobe Seitengruppen freigelegt werden, was zu geringerer Löslichkeit führt. Die Hydrophobizität von Oberflächen beeinflusst die Form und die Packdichte anhaftender Aggregate beim Schmutzvorgang und ihr Grenzflächenverhalten während der Reinigung (Sava et al., 2005; Rabe, 2011). Goode et al. (2013a) beobachteten einen hitzeinduzierten Anstieg der Haftkräfte zwischen Molkenprotein und rostfreiem Stahl. Wenn Stärke in Wasser verkleistert wird, entstehen kolloidale Lösungen mit hoher Viskosität, in denen die innere Struktur des Stärkekorns beträchtlichen Veränderungen unterliegt (Ratnayake & Jackson, 2006; Lopez et al., 2010).

Polymerisierungs- oder Hydrolysevorgänge von Biopolymeren können durch Erhitzungsreaktionen oder Enzymwirkung induziert werden und verändern die Molmasse. Entsprechend der DLVO-Theorie sinken grundlegend mit kleineren Partikelgrößen die Wechselwirkungskräfte (van der Waals Kräfte und elektrostatische Kräfte) (Fryer & Asteriadou, 2009; Visser, 1995). Im Kontrast zur DLVO-Theorie erklärt das rheologische Modell von Carre & Schulz (1984) die Variation adhesiver und kohäsiver Polymereigenschaften mit dem Vernetzungsgrad. Eine schwach gebundene Polymerschicht resultiert danach aus einem höheren Vernetzungsgrad des Polymers nahe der Grenzfläche, da eine kleinere Energiedissipation auftritt, wenn Bindungen zwischen niedermolekularen Polymeren brechen. Der Hydrolysegrad von Stärken kann dabei als Dextrosäquivalent (DE-Wert) ausgedrückt werden und ist indirekt proportional zur Molmasse. Dokic et al. (1998) fanden einen linearen Zusammenhang zwischen der intrinsischen Viskosität und dem DE-Wert für hydrolysierte Maisstärkelösungen. Eine Beziehung zwischen mittlerer molarer Polymermasse und der intrinsischen Viskosität von Polymerlösungen kann über die Staudiger Gleichung hergestellt werden (Dokic et al., 1998):

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

2.9

wobei $[\eta]$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) die intrinsische Viskosität der Polymerlösung, M (-) die dimensionslose mittlere molare Masse der Größenordnung g/mL und K ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) sowie der Polymer-Formfaktor a (-) die empirischen Staudinger Parameter sind. Der Abtrag von Stärke kann auf Veränderungen der Schmutzeigenschaften (Löslichkeit, Viskosität) zurückgeführt werden, wobei besonders Molmassen von Stärke von 4×10^4 bis 4×10^7 g/mol dafür bekannt sind eine entscheidende Rolle für industrielle Klebstoffe zu spielen (Emengo et al., 2002; Jurado-Alameda et al., 2011; Onusseit, 1993). Wenn Partikel mit Polymeren unterschiedlicher Molekülgröße beschichtet werden zeigte sich zudem, dass in Anwesenheit längerer Polymerketten die Adhäsionskräfte steigern (Elzo et al., 1996; Toure et al., 2011). Auch Studien zum Massentransport bei der Cross-Flow-Filtration durch Kim & Digiano (2009) zeigten, dass Transportphänomene von der Partikelgröße bestimmt werden. Je nach Strömungsbedingungen wurde gefolgert, dass Partikelgrößen $d < 0,1 \mu\text{m}$ in einem diffusiven Massetransport resultieren, während bei Partikelgrößen $d > 0,1\text{-}1 \mu\text{m}$ primär ein scherinduzierter Abtransport zu erwarten ist.

2.2.4 Schmutz und Fluidströmung

Für die Reinigung von Apparaten und Anlagen werden in der Lebensmittelindustrie flüssige Reinigungsmittel verwendet. Beim Durchströmen von Rohrleitungen mit Fließgeschwindigkeiten von 1-3 m/s bildet sich ein turbulentes Strömungsprofil aus, welches bedingt durch die Reibungs- und Adhäsionskräfte mit zunehmender Annäherung an die Oberfläche in ein „lineares“, parabolisches Strömungsprofil in der viskosen Unterschicht umschlägt (Abbildung 2.9).

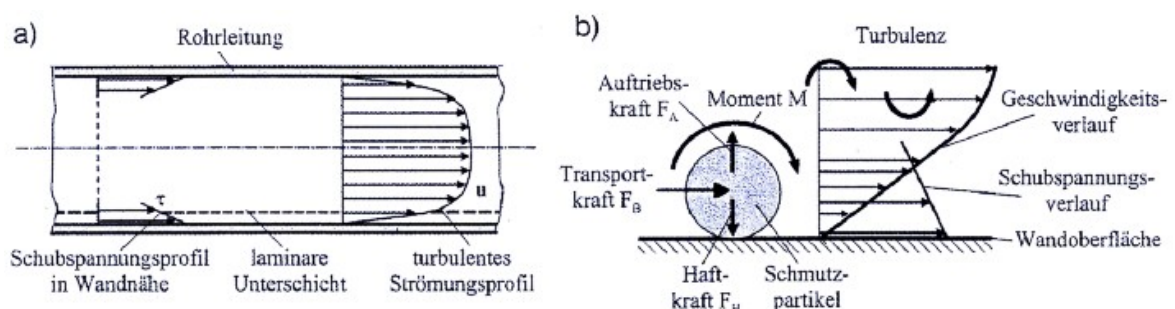


Abbildung 2.9: Verhältnisse in einer turbulenten Rohrströmung (a) Strömungsprofil und Schubspannung in Wandnähe (b) Strömungswirkung auf ein Partikel in der laminaren Unterschicht (Hauser, 2008)

In dieser laminaren Unterschicht beruhen mechanische Strömungseffekte in erster Linie auf der Wirkung der Wandschubspannung, wobei jedoch chemische und thermische Effekte von Detergenzien eine unverzichtbare Voraussetzung für positive mechanische Reinigungseffekte sind (Bobe et al., 2006; Hauser, 2008). Der Abstand des Umschlagbereiches turbulent/laminar rückt dabei umso näher an die Grenzfläche je höher die mittlere Fließgeschwindigkeit ist. Der Strömungszustand (turbulent/laminar) zwischen zwei Platten lässt sich mit der dimensionslosen Reynoldszahl Re (-) charakterisieren:

$$Re = \frac{u_m \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad 2.10$$

wobei u_m (m/s) die mittlere Fließgeschwindigkeit, d (m) der Rohrdurchmesser, ρ (kg/m³) die Dichte und η (Pa s) die dynamische Viskosität des Fluids ist. Die mittlere Fließgeschwindigkeit u_m ist als $u_m = Q/A$ definiert, wobei Q (m³/s) der Volumenstrom und A (m²) die Querschnittsfläche des Rohrs sind. Für Re -Zahlen ≤ 2300 liegt dabei ein laminares Strömungsfeld im Rohr vor (Detry et al., 2009; Elzo et al., 1996). Bei einer druckgetriebenen laminaren Strömung durch einen Rohrabschnitt der Länge l (m) ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Volumenstrom und dem Druckgradienten entsprechend der Hagen-Poiseuille Gleichung:

$$Q = \frac{\Delta p \cdot \pi \cdot d^4}{128 \cdot \eta \cdot l} \quad 2.11$$

Die Durchflussmenge ist bei einem konstanten Druckgradienten entsprechend der 4. Potenz des Rohrdurchmessers stark abhängig von geringfügigen Änderungen des Durchmessers. Die Kräftebilanz über eine definierte Rohrlänge ergibt einen Zusammenhang zwischen dem reibungsbedingten Druckverlust Δp (Pa) und der Wandschubspannung τ_w (Pa) entsprechend:

$$\tau_w = \frac{\Delta p \cdot d}{4 \cdot l} \quad 2.12$$

Aus den Gleichungen 2.11 und 2.12 erhält man die Wandschubspannung τ_w (Pa) in Abhängigkeit von Volumenstrom und Rohrdurchmesser als Maß für die mechanisch wirksame Trennkraft des Fluides nach:

$$\tau_w = \frac{32 \cdot \eta \cdot Q}{\pi \cdot d^3} \quad 2.13$$

Die Bedingung für einen rein mechanischen Effekt bei der Ablösung einer kontinuierlichen Schmutzschicht von einer Oberfläche ist, dass deren Festigkeit von der auftretenden Scherspannung der Strömung an der Grenzfläche zu dieser Schicht überwunden werden muss ($\tau_w > \tau_{Schmutz}$). Für viele Schmutzschichten in der Industrie müsste dafür die mittlere Fließgeschwindigkeit Werte von mehr als dem 10-fachen der in der Praxis üblichen Reinigungsgeschwindigkeit erreichen (Hauser, 2008; Mercier-Bonin et al., 2004). Mit Kenntnis der Wandschubspannung kann daher die hydrodynamische Transportkraft des Fluides F_{hydr} (N) auf ein individuelles sphärisches Partikel mit dem Radius r_p nach der Gleichung 2.14 errechnet werden:

$$F_{hydr} = 32 \tau_w r_p^2 \quad 2.14$$

Durch die Darstellung des Zusammenhanges zwischen Rückstandsmessungen bei bestimmten wirksamen Trennkräften bzw. Fließgeschwindigkeiten lässt sich durch lineare Regression eine charakteristische Trennkraft F_{50} ermitteln, bei der 50 % der zu Beginn der Versuchsreihe aufgebrauchten Partikel von der Oberfläche abgelöst wurden (Beck et al., 2005, Abbildung 2.10). Elzo et al. (1996) ermittelten dabei für kolloidale Partikel auf einer planaren Fläche ein Verhältnis von adhäsiver Haftkraft zu hydrodynamischer Fluidkraft von ~ 700 .

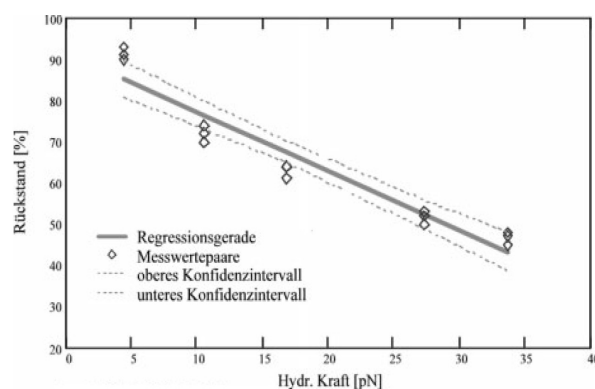


Abbildung 2.10: Trennkraftermittlung durch Regressionsanalyse aus Rückstandsmessung (Beck et al., 2005)

Neben der Scherwirkung des strömenden Fluides deuten Untersuchungen von Bode et al. (2006) und Schöler et al. (2012) darauf hin, dass primär in der ersten Reinigungsphase der Stofftransport durch Diffusion erfolgt. Die Bewegung der Partikel erfolgt dabei statistisch verteilt von der höheren zur niedrigeren

Konzentration. Das Reinigungsmittel diffundiert in die Polymerschichten und die Ablagerung quillt in der Reaktionszone. Die gelartigen Strukturen lösen sich ab und werden in Form von Aggregaten durch Konvektion und molekularer Diffusion abtransportiert oder lösen sich im Reinigungsmittel. Diese Annahme wird durch Hofmann (2007) und Xin et al. (2002b) für abgelagerte Molkenproteinschichten bestätigt. Die stationäre Diffusion wird durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad 2.15$$

wobei J ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$) die Stoffstromdichte, D (m^2/s) den Diffusionskoeffizienten und dc (mol/m^3) den Konzentrationsunterschied über der Wegstrecke dx (m) darstellen. Treten zeitlich und örtlich Konzentrationsunterschiede bei Diffusionsvorgängen auf, können diese durch das 2. Fick'sche Gesetz beschrieben werden. Weitere Untersuchungen zum Stofftransport an Membranen zur Querstromfiltration von Kim & Digiano (2009) zeigen, dass die Art des Transportes von der Partikelgröße abhängt. Abbildung 2.11 zeigt, dass je nach Partikelgröße maßgeblich diffusive oder konvektive Strömungseffekte überwiegen können.

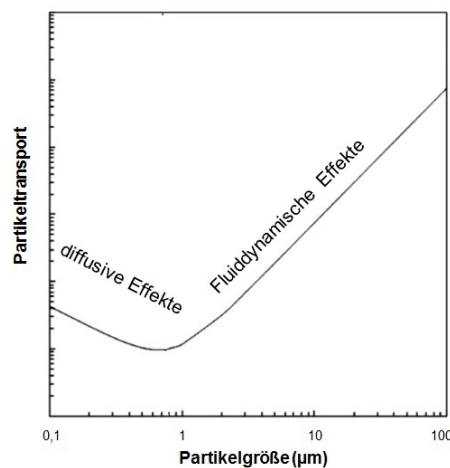


Abbildung 2.11: Einfluss diffusiver und fluiddynamischer Effekte auf den Partikeltransport (nach Kim & Digiano, 2009)

2.3 Rechtlicher Rahmen

Der Lebensmittelunternehmer ist im Bereich der Hygiene in ein Netzwerk von Regularien und behördlichen Anforderungen eingebunden, wobei der überwiegende Teil der Hygienevorschriften inzwischen europäisches Verordnungsrecht ist. Wichtige Anforderungen zum vorbeugendem

Gesundheitsschutz sind in der Lebensmittel-Basisverordnung (EG-Verordnung 178/2002), den drei Hygieneverordnungen (EG 852-853-854/2004) des europäischen Hygienepakets und in der Kontrollverordnung EG 882/2004 verankert. Nach diesen tragen Lebensmittelproduzenten die rechtliche Verantwortung zur Gewährleistung der Produktsicherheit.

Größte Bedeutung der Regelwerke hat die EG-HygieneVO 852/2004, weil sie unmittelbar für alle Lebensmittelunternehmer, in allen Mitgliedstaaten und für alle Produktions-, Verarbeitungs- sowie Vertriebsstufen gilt. Zur Umsetzung der Sorgfaltspflichten verweist Anhang II darauf, dass Oberflächen, Geräte und Maschinen, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, gereinigt und desinfiziert werden müssen. Reinigungsmaßnahmen sind ein Grundbestandteil der guten Herstellungspraxis (GMP - Good Manufacturing Practice) und wurden bereits 1969 von der Food and Drug Administration (FDA) für die Herstellung von Arzneimitteln veröffentlicht. Zudem verpflichtet die EG-HygieneVO Lebensmittelverarbeiter zur Einrichtung des HACCP-System (Hazard Analysis of Critical Control Point). Es ist ein international anerkanntes Kontrollsystem nach den Grundsätzen des Codex Alimentarius (FAO/WHO), mit dessen Hilfe in der Produktion mögliche Gefährdungen ermittelt, präventive Maßnahmen durchgeführt und kritische Kontrollpunkte beherrscht werden (Betta et al., 2011; Weidner & Holtfreter, 2011).

Die Sicherstellung der Hygienepaxis liegt in Deutschland bei den Länderbehörden, z.B. der Gewerbeaufsicht. Von nationaler Bedeutung ist die allgemeine Verwaltungsvorschrift über Grundsätze zur Durchführung der amtlichen Überwachung der Einhaltung lebensmittelrechtlicher, weinrechtlicher und tabakrechtlicher Vorschriften (AVV Rüb), da sie bundesweit zu einem einheitlichen Vollzug der Vorschriften in der (Hygiene)-Überwachung beiträgt. Insbesondere ein in Anlage 2 beiliegender Beurteilungsbogen dient als Beispielmodell zur risikoorientierten Beurteilung von Betrieben. In diesem Bogen ergibt sich aufgrund der vergebenen Punktezah in Beurteilungsmerkmalen wie z.B. Reinigung und Desinfektion die Kontrollhäufigkeit für Betriebe durch Lebensmittelkontrolleure. Beurteilt werden sollen die Effektivität der Reinigung und Desinfektion (Mittel, Intervall, Maßnahme bei Abweichungen, Erfolgskontrollen) sowie deren Dokumentation (regelmäßig, umfassend, nachvollziehbar). Entsprechend der Dokumentationspflicht und zur Verbesserung der industriellen

Praxis wird in Reinigungs- und Desinfektionsplänen (Tabelle 2.2) festgelegt, was, wann, wie, womit und wer gereinigt werden soll (Bellin, 2006; Krüger & Zschaler, 2010, AVV LmH).

Tabelle 2.2: Beispiel Reinigungsplan (Krüger & Zschaler, 2010)

Was?	Wann?	Wie?	Womit?	Wer?
Böden, Decke Wände	täglich	Schaum- reinigung	Reiniger XY, (3%, 30-40°C, 20 min) mit Schaumgerät	Hans Mustermann
...
...

Vom Anlagenbereich ausgehend schreibt die Maschinenrichtlinie 2006/42/EG Hygieneanforderungen für Maschinenhersteller vor. Speziell der Abschnitt 2.1 des Anhangs I betrachtet dabei die grundlegenden Sicherheits- und Gesundheitsanforderungen in Bezug zum Design und der Konstruktion von Lebensmittelmaschinen. Eine Auslegung und Erklärung für hygienegerechte Gestaltung (Hygienic Design) ist in einschlägigen Normen (DIN EN 1672-2:2005, DIN EN ISO 14159:2008) und Publikationen von Organisationen niedergeschrieben. Besonders die European Hygienic Engineering & Design Group (EHEDG) liefert in über 30 Veröffentlichungen Detailinformationen, wie reinigungsgerecht konstruiert werden kann (Bellin, 2006; Betta et al., 2011).

2.4 Aktuelle Trends in der Reinigungstechnik

Im Bereich der industriellen Reinigungstechnik gewinnen zunehmend gesundheitlich unbedenkliche und umweltfreundliche Reinigungsverfahren an Bedeutung, da der Einsatz umweltbedenklicher Stoffe durch den Gesetzgeber vermehrt eingeschränkt wird. Die vollautomatische CIP-Reinigung zählt dabei zur konventionellen Standardreinigung. Abbildung 2.12 zeigt zudem das Entwicklungspotential verschiedener technologischer Trends nach einer Marktanalyse zu industriellen Reinigungstechniken.

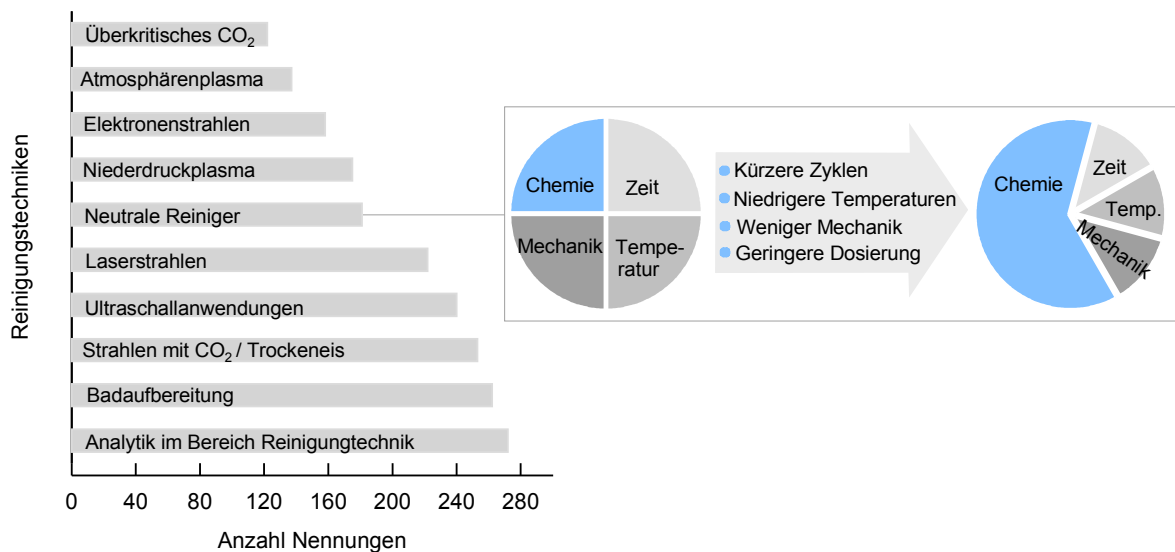


Abbildung 2.12: Reinigungstechniken, die zukünftig an Bedeutung gewinnen (nach Krieg et al., 2009)

Dabei zeigt sich, dass die Reinigung mit neutralen Reinigern (z.B. Enzymreiniger) und Ultraschallanwendungen im Trend der Entwicklung liegen (Krieg et al., 2009). Enzymreiniger sind ein wichtiger Faktor bei der Entwicklung und Verbesserung neutraler Reiniger, da sie wesentlich zu kürzeren Waschzeiten, niedrigeren Waschttemperaturen und einem geringeren chemischen sowie mechanischen Energieverbrauch beitragen können. Durch Ultraschall wird die Reinigungsmechanik besonders in speziellen Anwendungsfällen wie der Container-Reinigung verstärkt (Olsen & Falholt, 1998). Auch im Labormaßstab wurden eine Vielzahl spezialisierter Reinigungstechniken entwickelt, entsprechend dem wissenschaftlichen Grundlagenbedarf zu Reinigungsvorgängen. Neben Ultraschallanwendungen gehören Fließzellen, Füllkörperkolonnen, Saugströmungsmessungen (Fluid dynamic gauging), Lasersensoren, Rakelvorrichtungen (Mikromanipulation) und die lokale Detektion von Phosphoreszenzlicht an halbtransparenten Probekörpern dazu (Gordon et al. 2014). Im Hinblick dieser Arbeit auf Reinigungsuntersuchungen im immmergierten System und der Aufbereitung von Schmutzträgern ist die Reinigung mit Ultraschall und Enzymen von besonderer Bedeutung.

2.4.1 Ultraschall

Technische Ultraschallanwendungen können nach ihrem Frequenzbereich in hochfrequente Ultraschalleistung ($> 1 \text{ MHz}$, $< 1 \text{ W/cm}^2$) für diagnostische Zwecke (z.B. Fremdkörperdetektion) und niederfrequente Beschallung (20-40 kHz,

$< 1 \text{ W/cm}^2$) für Prozesse wie Emulgieren, Filtrieren, Schneiden oder Reinigen eingeteilt werden (Arnold et al., 2009; Schneider et al., 2007; Zahn et al., 2006). Für Reinigungszwecke spezifizierte Mason et al. (2005) einen Frequenzbereich von 20-100 kHz mit einer Leistung von etwa 0,2 bis 2000 W/cm^2 .

Bei der Ultraschallreinigung werden Hafrückstände von der Oberfläche durch den Einsatz eines wässrigen Mediums als Schalltransmitter abgetrennt. Der primäre Mechanismus für den Abtrag unlöslicher Verunreinigungen ist Kavitation, die oberhalb einer Ultraschalleistungsgrenze auftritt, wenn Kompression und Expansion alternierend stark genug sind, um molekulare Bindungen zwischen Oberfläche und Schmutz zu brechen. Transiente und stabile Kavitation treten simultan auf. Bei der transienten Kavitation werden instabile Kavitationsblasen an der Schallquelle innerhalb eines Schallzyklus gebildet und schlagartig in kleinere implodierende Blasen zerrissen. Die Implosionen induzieren Druckwellen mit hohen Scher- und Schleppkräften und können irreversible Molekülveränderungen bewirken. Die Druckintensität ist viel höher als bei der stabilen Kavitation, wenn Gas in der Flüssigkeit enthalten ist (Maisonhaute et al., 2002). Stabile Kavitationsblasen sind mit kleineren Kollabierungsdrücken und Temperaturen, jedoch mit höheren Scherkräfte verbunden, da sie sehr schnell im Ultraschallfeld oszillieren. Dies führt zu mechanischen Effekten wie der Beschleunigung suspendierter Partikel in einer Flüssigkeit. Das Kollabieren der Blasen induziert turbulente Mikrojets im umgebenden Medium (Laborde et al, 1998; Lamminen et al., 2004; Patil & Pandit, 2007).

Wenn Ultraschall für die Oberflächenreinigung angewendet wird, sind fest-flüssige Systeme am häufigsten zu finden. Diese Systeme bestehen meist aus einer Ultraschallquelle, einem Bad mit wässriger Reinigungslösung, in welche der Ultraschall weitergeleitet wird, und dem Reinigungsobjekt. Der Zusammenfall von Kavitationsblasen nahe dem Objekt ist asymmetrisch, da Feststoffe der Fluidströmung einen Widerstand entgegensetzen. Sobald der Zustrom einer kollabierenden Blase aus der Richtung der gegenüberliegenden Oberflächenseite herrührt, zielt ein Flüssigstrahl auf die Reinigungsobjektoberfläche und bewirkt äquivalente Bedingungen von Hochdruckstrahlen (Farmer et al., 2000). Die minimal erforderliche Ultraschalldruckstärke für die Blasenbildung und den nachfolgenden Kollaps steigt für transiente und stabile Kavitation, wenn die Gasmenge in der Flüssigkeit zunimmt (Piyasena et al., 2003). Der hydrostatische

Druck, die Zusammensetzung, die spezifische Wärme, Oberflächenspannung und Temperatur der flüssigen Phase beeinflussen ebenso den kritischen Grenzwert und die Intensität für Kavitation (Sponer, 1991). Niemczewski et al. (2007) berichtet beispielhaft für Wasser, dass bei 37 kHz die Kavitation bei etwa 7 °C das Maximum erreicht, wenn es hinsichtlich stehender Wellen auf die Behandlungszone bezogen ist. In einigen Fällen wurde je nach Behandlung und Entgasungszustand ein sekundäres Maximum im Temperaturbereich von 20 bis 40 °C beobachtet. Im Labormaßstab können Ultraschalleffekte in Ultraschallbädern untersucht werden oder Ultraschallsonden direkt in eine Flüssigkeit getaucht werden (Mason & Peters, 2002). Ultraschallanwendungen erstrecken sich von Chargensystemen bis zu kontinuierlich arbeitenden Apparaten für die Biofilmentfernung. Ultraschall kann allein angewandt oder in Kombination mit Druck (Mano) und Wärme (Thermo), als Mano-Thermo-Sonation bezeichnet, synergistisch verstärkt werden. Die Prozesseffizienz hinsichtlich der Reinigung und Desinfektion hängt auch von der Schalleistung, der Behandlungszeit und von chemischen Zusätzen ab (Burgos, 1999; Garcia et al., 1989; Guerrero et al., 2001; Mason, 2000). Ultraschall unterstützt erfolgreich die Membranfiltration, indem während der Filtration der Durchfluss erhöht und die Belagbildung reduziert oder für die Instandhaltung die Reinigungseffizienz von Membranen verbessert wird. In der Wasser- und Abwasserbehandlung bilden sich Ablagerungen beispielsweise bedingt durch die Anhäufung organischer Substanzen, Salzfällung, Partikelablagerungen und Biofilmbildung (Spettmann et al., 2008). Eine Darstellung derartiger Reinigungssysteme ähnelt der Konfiguration in Abbildung 2.13 (Feng et al., 2006).

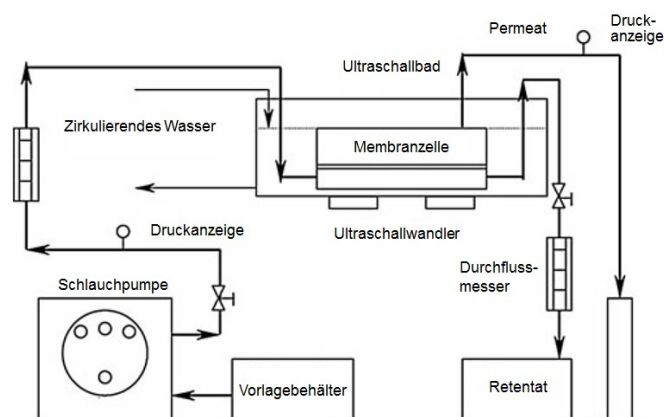


Abbildung 2.13: Darstellung der Membranfiltration in einem Ultraschallbad (Feng et al., 2006)

Positive Auswirkungen auf die Reinigungseffizienz sind dabei für Membranen aus der Mikrofiltration, der Ultrafiltration und der Umkehrosmose berichtet (Boley et al., 2010; Feng et al., 2006; Jin et al., 2008; Li et al., 2002). Kleine Spalten können mittels Ultraschall besser als mit konventionellen Methoden gereinigt werden, wenn der Leistungseintrag beachtet wird und nicht über einem kritischen Wert zu Schäden führt (Kyllonen et al. 2006; Lamminen et al., 2006). Muthukumaran et al. (2004) prüfte dafür die Anwendung von Ultraschall (Frequenz, 50 kHz; Ausgangsleistung 300 W; Badgröße 29,5 x 24 x 20 cm) zur Entfernung von Molkenproteinablagerungen an Ultrafiltrationsmembranen, die vollständig in das Ultraschallbad eingetaucht sind. Hierbei wurden keine Membranschäden beobachtet. Oulahal-Lagsir et al. (2000) entwickelten einen 40-kHz Apparat für die Entfernung von fleischbasierten Biofilmen von rostfreien Stahloberflächen, die nicht in Flüssigkeiten immigriert werden können, und beobachtete signifikant höhere Abtragsraten als für konventionell chemisches oder physikalisches Reinigen. Ähnliche Ergebnisse unter Ultraschallanwendung wurden für rostfreien Stahl oder Polypropylen-Platten erzielt, die mit Milchbiofilmen verschmutzt wurden (Oulahal-Lagsir et al., 2000b). Tolvanen et al. (2009) zeigten zudem, dass Ultraschallreinigung von Förderbändern mit Schmutz aus Fleisch und *L.monocytogenes* effektiver sein kann als traditionelle Methoden.

2.4.2 Enzyme

Detaillierte Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung von Verschmutzungen bestimmen, welcher Reiniger für die effiziente Reinigung verwendet werden sollte. Besonders Enzyme können als exzellente Reiniger für Lebensmittelverschmutzungen anstatt von typischen industriellen hochalkalischen Reinigern dienen und Vorteile bringen. Die Lebensdauer von Anlagenequipment wird verlängert und das Gefahrenpotential für Personal sowie Umwelt wird gesenkt. Als Enzyme werden größtenteils Proteasen, Amylasen und Lipasen eingesetzt, die in konfektionierten Reinigern der zweiten Generation in Gegenwart von Detergenzien eine verbesserte Enzymaktivität bei niedriger Temperatur und niedrigem pH aufweisen (Antony et al., 2014; Jurado et al., 2014, 2015; Kirk et al., 2002; Turner et al., 2005). Das Potential von Enzymreinigern wird bei der kombinierten Anwendung von Proteasen und Lipasen in Milchplattenerhitzern deutlich, da Emulgier- und Schaummittel direkt aus den Fett- und

Proteinrückständen gebildet werden. Abbildung 2.14 illustriert den Mechanismus (Olsen & Falholt, 1998). Im Gegensatz dazu beobachteten Magg & Wäschenbach (1997) keinen synergistischen Effekt bei Anwendung von Proteasen und Amylasen für maschinelles Geschirrspülen.

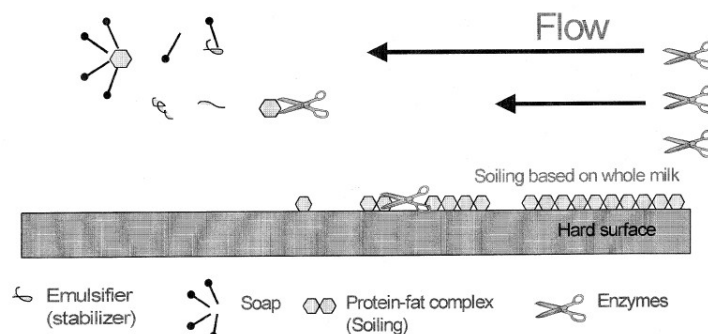


Abbildung 2.14: Reinigungswirkung von Protease und Lipase (Olsen & Falholt, 1998)

Amylasen sind nach Proteasen die zweitwichtigste Enzymklasse in Waschmittelformulierungen und in 90 % aller flüssigen Reinigungsmittel enthalten. Diese Enzyme werden in der Wäscherei und beim maschinellen Geschirrspülen zur Entfernung von stärkehaltigen Lebensmitteln wie Pudding, Soßen und Kartoffeln verwendet (Gurung et al., 2013; Nosler et al., 1974). Amylasen lösen Stärkerückstände Schicht für Schicht durch Hydrolyse größerer Moleküle in kleinere Fraktionen, die in Wasser löslich sind (Linderer et al, 1995). Kommerzielle stärkeabbauende Enzyme aus Schimmelpilzstämmen *Aspergillus* spp. wie Fungamyl® sind in Detergenzien für die industriellen Anwendung bei niedrigem pH (4-7) und Temperaturen (15-60 °C) sowie zur Inhibierung des Wachstums von *Staphylococcus aureus* Biofilmen relevant (Craigen et al., 2011; Olsen & Falholt, 1998). Das Enzym Diastase aus *Aspergillus oryzae* kann dabei sowohl aus α -Amylase (EC. 3.2.1.1) und β -Amylase (EC.3.2.1.2) bestehen, welche Stärke in eine Reihe von Dextrinen und Maltose abbaut (Kundu & Das, 1970; Seetharaman & Bertoft, 2012). Abbildung 2.15 visualisiert modellhaft anhand einer Reihe von Gleichungen den Stärkeabbau durch Diastase. α -Amylase (EC 3.2.1.1) hydrolysiert zufällig α -1,4 glycosidische Bindungen in den Stärkefraktionen Amylose und Amylopektin, während das Exoenzym β -Amylase (EC 3.2.1.2) vom nichtreduzierenden Ende fortwährend Maltoseeinheiten abtrennt. Vogt & Hesse (1992) untersuchten den Stärkeabbau durch Diastase mit Lugolscher Lösung im Photometer und zeigten, dass in bestimmten Konzentrationsbereichen ein lineare Beziehung zwischen der Stärkekonzentration und der Extinktion des Stärke-Iod

Farbkomplexes vorherrscht. Werden gleiche Mengen von α -Amylase und β -Amylase beim Stärkeabbau bei 25 °C eingesetzt, kann die Enzymaktivität von β -Amylase die des Enzyms von α -Amylase übertreffen (Eyster, 1959).

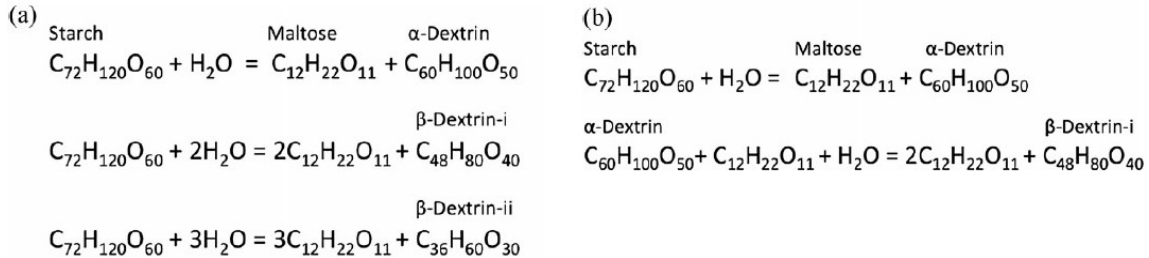


Abbildung 2.15: Transformation von Stärke in Maltose nach Wirkung von Diastase. (a) Simultane Transformation von Stärke in Maltose und eine Serie von Dextrinen und (b) Sukzessive Transformation von Stärke in Maltose und α -Dextrin, folgend in Maltose und β -Dextrin etc. (Seetharaman & Bertoft, 2012)

3 Analyse von Reinigungsmaßnahmen

3.1 Betriebskontrolle und Modellversuche

Reinigungs- und Hygienemaßnahmen sind komplexe Routineaufgaben, die den gesamten Verfahrenserfolg in der Lebensmittelindustrie stark beeinflussen. Besonders die Kontrolle des Reinigungserfolges auf Anlagenoberflächen ist Bestandteil einer guten Betriebspraxis und der Reinigungsvalidierung. Kann bei Reinigungstests dabei das Reinigungsergebnis durch entsprechende objektive Nachweisverfahren die Anforderungen für einen spezifischen beabsichtigten Zweck erfüllen, spricht man von Reinigungsvalidierung. Die Analyse von Reinigungsmaßnahmen beinhaltet die Etablierung von Standards, die Anwendung zuverlässiger Methoden zur Messdurchführung und die Dokumentation von aufgezeichneten sowie evaluierten Daten (DIN EN ISO 9001:2014; Goode et al., 2013; Wilson, 2005). Abbildung 3.1 zeigt dazu ein Fließschema eines Lebensmittelproduzenten, wie es zur Entwicklung effizienter Reinigungsmaßnahmen genutzt wird.

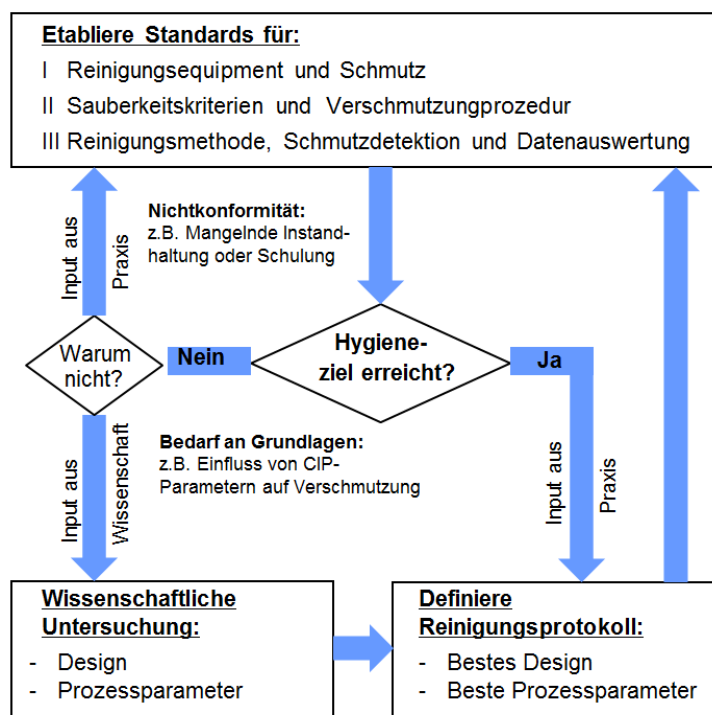


Abbildung 3.1: Schema zur Entwicklung effizienter Reinigungsvorgänge (nach Goode et al., 2013)

Nach diesem Schema sollte die Erforschung und Entwicklung von Reinigungsmaßnahmen sowohl auf praktischen als auch auf wissenschaftlichen

Erkenntnissen basieren, um anschließend durch ein optimales Reinigungsprotokoll in die Produktionsanlagen implementiert zu werden.

Die Reinigung von Produktionsanlagen in der Lebensmittelindustrie wird vielfach als CIP-Prozess durchgeführt, bestehend aus mindestens einem Spülschritt zur Lockerung der Ablagerung, der Reinigungsphase und einem weiteren Spülschritt zur Entfernung von Rückständen. Wichtige Organisationen zur Validierung der Reinigbarkeit kompletter Anlagen, die neben Leitlinien zur hygienegerechten Gestaltung auch Testmethoden zur Überprüfung des Hygienic Design für die Verarbeitung von Lebensmitteln veröffentlichen, sind die EHEDG und der VDMA (Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbau). Sie besitzen ein eigenes Zertifizierungsschema für CIP-fähige Bauteile und Komponenten, die in geschlossenen Systemen eingesetzt werden (Bode et al., 2006; Goode et al., 2013, Takahashi et al., 1996). Die Kontrolle des Reinigungserfolges unter Testbedingungen auf Oberflächen wird entweder in Modellanlagen oder in Praxisanlagen eingegliederten Prüfobjekten durchgeführt. Während der Testbedingungen werden häufig Anlagenprozessparameter (z.B. Druck, Temperatur, Fließrate) online überwacht und die Einhaltung dieser Parameter innerhalb vorgegebener Grenzwerte geprüft. Zur Kontrolle des Reinigungserfolges stehen eine Vielzahl von Messprinzipien zur Wahl. Unter betrieblichen praktischen Bedingungen beschränkt sich die Beurteilung des Zustandes produktberührender Oberflächen nach dem Reinigen vorrangig auf visuelle Tests nach dem Anfärben von Rückständen. Für Lebensmittelrückstände zählen hierzu in erster Linie der Biolumineszenz-ATP-Test und Farbtests (Thonhauser-Persulfat-Methode für organische Rückstände, Biuret-Methode für Proteine, Jod-Jodkali-Test für Stärken, Rhodamin-B-Anfärbemethode Fette und Öle). Zudem ist die visuelle Beurteilung nach Benetzungstests oder der Bestrahlung mit einer UV-Lampe möglich (Krüger & Zschaler, 2010; Tamime, 2008).

3.2 Labortechnische Modellversuche

Bei der Entwicklung und Evaluierung kommerzieller Reinigungsprodukte werden, aufbauend auf labortechnischen Modellversuchen, Praxisversuche und Verbraucherstudien durchgeführt. Die Labortests sollten die realen Bedingungen reproduzierbar abbilden und reinigungsrelevante Variablen identifizieren sowie akkurat im ppb-Bereich messen. Labortechnische Modellversuche umfassen in

der Regel (a) die Auswahl des Reinigungsgutes und der Verschmutzung, (b) die reproduzierbare Anschmutzung des Reinigungsgutes, (c) die Reinigung des Reinigungsgutes durch Kontakt mit dem Reinigungsfluid unter definierten Versuchsbedingungen und (d) die Analyse des Restschmutzes sowie die Beurteilung der aufgezeichneten Daten (Jurado-Alameda et al., 2003; Schöler et al., 2009). Der Vorteil der geschilderten Vorgehensweise liegt in der Standardisierbarkeit, wodurch unter Einbeziehung bestehender Methoden das zu testende System (z.B. Reiniger, Technologie, Oberfläche) weiterentwickelt und umfassend wiedergegeben werden kann (Anonymus, 1998; Linderer et al., 1993). Nach Jurado-Alameda et al. (2014) und Xin et al. (2002a) kann ein kontinuierlich arbeitendes Fließsystem im Labormaßstab, auch Bath-Substrate-Flow (BSF) genannt, sehr nützlich für die Simulation zahlreicher realer Reinigungssysteme sein, bei denen feste Oberflächen gereinigt werden. Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft dafür einen Geschirrspüler, eine Bodenmaschine und ein CIP-Reinigungssystem.

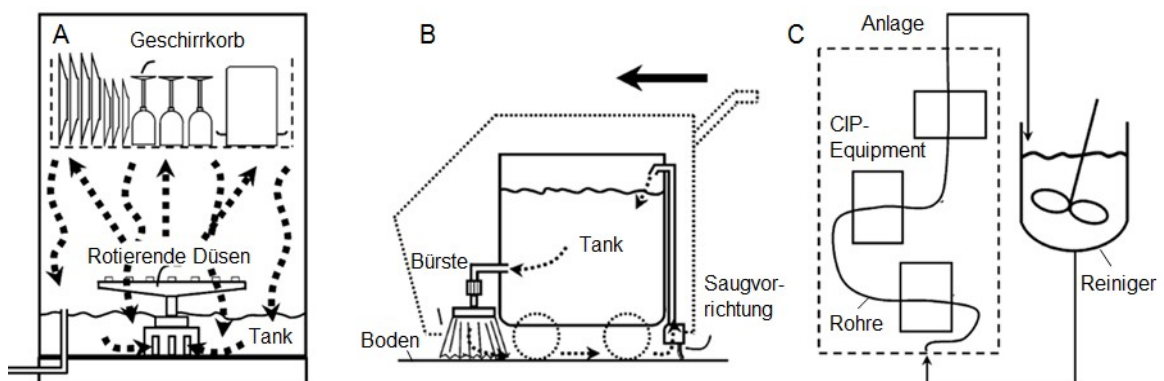


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer (A) Geschirrspülmaschine, (B) einer Scheuersaugmaschine und (C) eines CIP-Reinigungsprozesses (nach Jurado-Alameda et al., 2003)

Obwohl industrielle Reinigungsarbeiten unter turbulenten oder pulsierenden Bedingungen durchgeführt werden, ist die Schmutzentfernung bei laminarer Strömung interessant, da besonders Materialanhaftungen von kleiner Größe in der viskosen Unterschicht liegen, welche sich zwischen dem Schmutz und der turbulenten Strömung des Reinigungsfluides ausbildet (Blel et al., 2010; Schöler et al., 2012).

3.2.1 Prüfschmutzsysteme

Organische Prüfschmutzsysteme können in reale Verschmutzungen und Modellanschmutzungen eingeteilt werden. Reale Verschmutzungen wie praxisübliche Lebensmittelreste bilden die industrielle Praxis sehr gut ab, sind jedoch aufgrund der heterogenen Zusammensetzung schwer reproduzierbar (Gram et al., 2007; Schöler et al., 2009). Zu nennen sind Versuche mit Milch (Parbhu et al., 2006), Haferflocken (Keidel et al., 2005), Tomatenmark (Liu et al., 2006), Kaffee (Takahashi et al., 1996), Senf (Jensen et al., 2007) und Mayonnaise (Michalski, 1998). Modellverschmutzungen sollten in ausreichend geringer Menge messbar und auf eine Weise zusammengesetzt sein, die die realen Verhältnisse hinreichend genau abbilden. Zudem sollten sie einfach (ohne großen apparativen Aufwand) und in gleich bleibender Qualität reproduzierbar herstellbar (aufgrund ihrer definierten Zusammensetzung), ausreichend differenzierend in Reinigungsuntersuchungen, und lagerfähig sein (Anonymus, 1998; Zorita et al., 2010). Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über Modellverschmutzungen auf Protein- und Stärkebasis für Stahloberflächen, die zur Klärung unterschiedlicher Einflussgrößen auf den Reinigungsvorgang in wissenschaftlichen Studien eingesetzt wurden.

Proteine und Stärken gelten beim maschinellen Geschirrspülen im Privathaushalt sowie im Gewerbe als die hartnäckigsten Verschmutzungen. Der Einsatz von Proteinen, Stärken und auch Fetten kann separat oder als Mischung für möglichst praxisnahe Anschmutzungsmethoden erfolgen. Zur Herstellung definierter Anschmutzungen kommen unterschiedliche Methoden wie Rakeln (Mauerman et al. 2012), Ausgießen (Boyd et al. 2001; Xin et al. 2002), Pipettieren (Gordon et al., 2012; Turner et al., 2005), Tauchen (Fickak et al., 2011) oder Sprühen (Detry et al., 2011) zum Einsatz. Untersuchungen zum Anteil einzelner Schmutzbestandteile in Mischverschmutzungen zeigten, dass das Mischungsverhältnis bzw. die Konzentration weitere Einflussgrößen darstellen. Zorita et al. (2010) ermittelten, dass eine Mischung aus 4,5 g/L Glucose, 14,5 g/L Amylopektin, 39 g/L Ovalbumin, 13,5 g/L Casein und 32,8 g/L Linolsäure nach einem Kochschritt zur maximalen Bedeckung auf metallischen Flächen führt. Fickak et al. (2011) zeigten, dass zunehmende Konzentrationen in Molkenproteingelen längere Reinigungszeiten auf Grund entsprechen langsamerer Auflösung erfordern. Mercade-Prieto & Chen

(2006) vermuten, dass die Auflösungszeit der Verschmutzung von der Bruchgeschwindigkeit einzelner Bindungen in der Verschmutzung kontrolliert wird. Hinsichtlich der Stärkemenge arbeiteten Cerny et al. (2001) und Schöler et al. (2012) mit definierten Stärkeschichtdicken $< 75 \mu\text{m}$, da dünne Stärkefilme schwieriger zu entfernen sind als dickere Schichten.

Tabelle 3.1: Auf Stahloberflächen eingesetzte Modellverschmutzungen auf Protein- und Stärkebasis

Substanz	Auftragmethode	Reinigungstechnik	Literatur
Albumin (Ei)	Plattenwärmetauscher	Mikromanipulation	Liu et al. (2006, 2007)
Albumin (Rind) Casein, Stärke	Pipettieren, Trocknen	-	Whitehead et al. (2008, 2010)
Albumin, Gelatine	Tauchen, Erhitzen	Füllkörperkolonne	Sakiyama et al. (1998)
Eigelb, Gelatine	Pipettieren	Fluid Dynamic Gauging	Gordon et al. (2012)
Molkenprotein	Pasteurisationsanlage	Cleaning in place	Parbhu et al. (2006)
Molkenprotein, Kartoffelstärke	Tauchen, Erhitzen	Sprühreinigung	Mauermann et al. (2009)
Molkenprotein, neutrale, anionische u. kationische Stärke	Wärmetauscherapparat, Rakelapparatur	Sprühreinigung	Mauermann et al. (2012)
Molkenprotein	Tauchen, Erhitzen	Cleaning in place	Fickak et al. (2011)
Molkenprotein	Beschichten in Drehvorrichtung	Rohrfließzelle	Xin et al. (2002a)
Wachsmaisstärke	Sprühen	Radialfließzelle	Detry et al. (2011)
Wachsmaisstärke	Rakelapparatur	Cleaning in place	Schöler et al. (2012)
Maisstärke	Tauchen, Trocknen	Füllkörperkolonne	Alameda et al. (2014, 2015)
Maisstärke	Verschmieren, Trocknen	Geschirrspülmaschine	Wernersson et al. (2004)
Stärke	Ausgießen	Sprühen, Crockmeter	Boyd et al. (2001)

Für den Medizinbereich listet bereits die Technische Spezifikation ISO/TS 15883-5 seit 2005 Prüfanschmutzungen zum Nachweis der Reinigungswirkung von Reinigungsgeräten auf. In dieser Technischen Spezifikation werden für unterschiedliche Reinigungsgüter (z.B. chirurgische Instrumente, Gegenstände aus rostfreiem Stahl, Schüsseln, Babyflaschen etc.) Modellverschmutzungen (z.B. heparinisiertes Blut) verschiedener EU-Länder aufgeführt. Es wird jedoch dabei keine Aussage gemacht, welche Anschmutzung zu bevorzugen ist, da bisher keine einheitlich harmonisierte Modellverschmutzung entwickelt worden ist (Köhnlein et al., 2008). Um die Produktqualität zu sichern wird beim

Validierungsvorgang zudem eine kritische Rückstandsmenge als Grenzwert und Akzeptanzkriterium definiert. So darf im Medizinbereich für Prüfkörper ein Grenzwert von 200 µg Protein pro Prüfkörper nicht überschritten werden. Die Rückstandsmenge, die visuell gerade noch erkannt werden kann, beträgt etwa 5 µg/cm² produktberührender Oberfläche (Agalloco, 1992).

3.2.2 Fluidmesssysteme

Detry et al. (2009) präsentieren für Reinigungsuntersuchungen im Labormaßstab fünf verschiedene Fluidmesssysteme, wobei die parallele Plattenfließzelle aufgrund ihrer einfachen Geometrie und Designs sehr gut für die Generierung definierter und reproduzierbarer Strömungsbedingungen geeignet ist (Abbildung 3.3). Wichtige Strömungskennzahlen wie die Fließgeschwindigkeit, die Reynoldszahl und die Wandschubspannung im Fließkanal können einfach berechnet werden (Wagner et al., 2014).

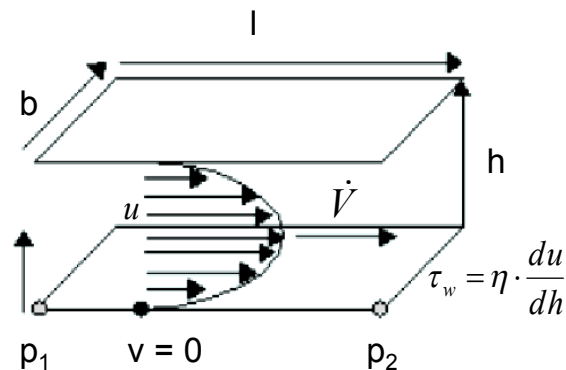


Abbildung 3.3: Dimensionen einer Fließzelle (l , b , h) mit laminarem Strömungsprofil (nach Bakker et al., 2003)

Nach dem Einbau kontaminierter Proben in der Fließzelle kann diese mit anderem technischen Equipment wie Vorratsbehältern, Pumpen, Temperiereinheiten und Messinstrumenten in einen vollständigen Reinigungskreislauf integriert werden (Augustin et al., 2010; Beck et al., 2005; Boxler et al., 2013; Xin et al., 2002a). Kunststoffschläuche können dabei als Verbindungstücke einfach so angeordnet werden, dass der Reiniger in Zirkulation oder bei der einmaligen Verwendung des Reinigungsfluides im Durchlauf geführt wird. Solche Reinigungstests generieren charakteristische Reinigungskurven, die zur Untersuchung reinigungswirksamer Faktoren, welche das zeitabhängige Reinigungsverhalten partikulärer Rückstände bestimmen, genutzt werden (Augustin et al., 2010). Neben der Plattenfließzelle

werden für hydrodynamische Labormessungen auch Systeme mit auftreffenden Flüssigkeitsstrahlen, mit Saugströmung (Fluid dynamic Gauging) oder rotierenden Scheiben eingesetzt (Abbildung 3.4).

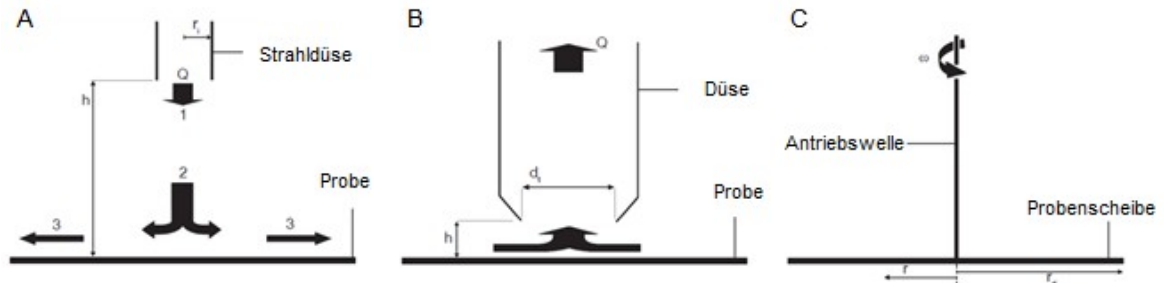


Abbildung 3.4: Illustrationen von hydrodynamischen Messsystemen: (A) Flüssigkeitsstrahlen (B) Fluid dynamic gauging (Strömungsmessung) und (C) Rotierende Scheibe (Detry et al., 2009)

Der Einsatz von Flüssigkeitsstrahlen ist weit verbreitet bei Untersuchungen zum Wärme- und Massentransport. Dazu zählen verschiedene Anwendungen, wie die Temperierung von Glasplatten, die Trocknung verschiedener Materialien, Kühlung erhitzter Komponenten von Maschinen oder die Enteisung von Flugzeugsystemen. Der Sprühstrom wird von einer Sprühdüse senkrecht auf eine Oberfläche mit einem festgelegten Abstand erzeugt. Die Strömung kann dabei in drei Abschnitte unterteilt werden: (1) die freie Strahlregion, bei der die axiale Fließrichtung nicht durch Oberfläche beeinflusst wird, (2) die Aufprallregion, bei der das Fluid auf die Oberfläche auftritt und sich von axial zu radial ändert und (3) die Wandstrahlregion mit radialer Fließrichtung. Der Hauptvorteil des Systems ist, dass eine Probe in einer einzigen Messung einem kontinuierlichen Bereich an Scherkräften ausgesetzt werden kann und damit dynamischere Reinigungsuntersuchungen möglich werden. Zudem kann die Sprühdüse sehr flexibel hinsichtlich Abstand und Düsendurchmesser eingestellt werden. Jedoch kann der Abtrag nicht direkt bei intransparenten Trägermaterial beobachtet werden. Nachteilig ist ebenfalls der erforderliche numerische Rechenaufwand zur Einstellung definierter Scherkräfte und der erhöhte Aufwand beim Einsatz als Modul in Prüfständen (Mauermann et al., 2009; Phares et al., 2000; Yapici et al., 1999).

Das „Fluid dynamic gauging“ kann grundlegend mit dem auftreffenden Sprühstrahl verglichen werden. Im Gegensatz dazu wird ein Flüssigkeitsstrom des Reinigers durch eine Düse angesaugt, welche normal zur verschmutzten Oberfläche positioniert ist. Die Schichtdicke der Ablagerungen kann in diesem System in

Echtzeit gemessen werden, und die Beobachtung von Ablagerungs- oder Quellungsvorgängen kontinuierlicher Schmutzschichten ist möglich. Das System kann in geschlossenen Kreisläufen verwendet werden und ist sehr flexibel hinsichtlich der Probengröße. Die Übertragung der ermittelten Daten auf industrielle Reinigungsvorgänge stellt jedoch eine besondere Herausforderung dar, da die Saugwirkung im Reinigungsequipment selten auftritt (Chew et al., 2004; Saikhwan et al., 2006; Tuladhar et al., 2000).

Das System der rotierenden Scheibe besteht aus einer Scheibe, die mit kontrollierbarer Geschwindigkeit in einer Flüssigkeit rotiert. Die Probenoberfläche befindet sich dabei auf dieser Scheibe und kann beheizt werden. Der große Vorteil dieses Systems ist die Fähigkeit, einen linearen Scherkraftbereich in einem Versuch über die gesamte Probe zu generieren und somit kontrollierbare Stoffübergangsbedingungen zu schaffen. Das System ist sehr flexibel hinsichtlich Probengröße und Schmutzdicke, kann jedoch nur schwer in Versuchsanlagen integriert werden und praxisnahe Bedingungen abbilden. Die genannten Vorrichtungen sind in Kombination mit nachgeschalteten Testwerkzeugen für die Entwicklung kommerzieller Anwendungen wie neuer Oberflächen bedeutsam (Detry et al., 2009; García et al., 1997; Jurado et al., 2003).

3.2.3 Schmutzmonitoring

Methoden zur zeitnahen Aussage des Reinigungserfolges sind von großer Bedeutung um den Endpunkt der Reinigung zu erfassen, der Forderung nach hygienischer Sauberkeit gerecht zu werden und unnötigen Mehraufwand zu vermeiden. Bisher beschränkt sich das Monitoring häufig retrospektiv auf mikrobiologische Methoden, so dass ein höherer Zeitaufwand und Reinigungsmittelverbrauch als nötig für die Reinigung aufgebracht wird, um die Gefahr der Kontamination von Lebensmitteln aufgrund unzureichender Reinigung abzuwenden (Wallhäußer et al., 2012).

In der Online-Überwachung sind im Industrie- und Labormaßstab physikalische Methoden führend, da elektrische Signale von Sensoren mit einem entsprechendem Auswertegerät direkt interpretiert und sichtbar gemacht werden können. Eine Herausforderung bei der Reinigungsüberwachung mit Sensoren ist, dass Schmutzrückstände ungleichmäßig verteilt und selten einheitlich sind (Wilson, 2005). Nach Goode et al. (2013) und Hasting (2005) können

Sensortechniken hinsichtlich der örtlichen Schmutzerfassung in Oberflächenmessungen und Bulkmessungen, welche die Flüssigkeit während der Reinigung überwachen, kategorisiert werden. Oberflächenmessungen (z.B. Wärmeübergang, Ultraschall) erfassen örtlich nur einzelne Punkte im ganzen Reinigungssystem und sind nicht sehr sensitiv. Obwohl für Reinigungsuntersuchungen auch ein optisches Kamerasystem vorgeschlagen wurde, sind Studien zur direkten Schmutzdetektion einzelner Schmutzschichten begrenzt (Augustin et al., 2010). Bei Bulkmessungen können Prozessparameter (z.B. Wärmeleitkoeffizient, Wärmefluss, Druckgefälle, Durchfluss) oder der Anstieg der Schmutzkonzentration im Reinigungsfluid (z.B. chemische Schnelltests, Trübung, elektrische Eigenschaften) gemessen werden (Nagata et al., 1995; Turner et al., 2005; Xin et al., 2002a,b). Sakiyama et al. (1998) untersuchten die Desorption von Serumalbumin und Gelatine von Stahlpartikeln nach alkalischer sowie enzymatischer Reinigung mittels spektroskopischer Vermessung von Reinigungsfluiden. Sie beobachteten Unterschiede in der initialen Desorptionsrate und führen dies auf unterschiedliche Adsorptionsarten zurück.

Spektroskopische Methoden ermöglichen die Überwachung von Reinigungs- und Spülflüssigkeiten in Echtzeit, da organische Komponenten oder anorganische Komplexe schnell, sensitiv und reproduzierbar gemessen werden können. Spektroskopische Systeme werden auch in der Abwasserkontrolle (z.B. der Getränkeindustrie) eingesetzt und können einfach in geschlossenen Kreisläufen integriert werden (Fickak et al., 2011; Janhom et al., 2009; Mercadé-Prieto & Chen, 2006; Whitehead et al., 2008). Die Quantifizierung eines bekannten Stoffes kann sehr einfach durch die Messung der Transmission im Reinigungsfluid erfolgen, wenn die Stoffmoleküle durch die elektromagnetische Strahlung angeregt werden. Dazu durchstrahlt man die im Fluid vorliegende Probe mit Licht geeigneter Wellenlänge und vergleicht die durchgelassene Intensität I (-) mit der eingestrahnten Intensität I_0 (-). Die Transmission T ist dann:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 3.1$$

Die Extinktion $E_{(\lambda)}$ (-) ist der negative dekadische Logarithmus der Transmission der Strahlung und folgt dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$E_{(\lambda)} = -\log(I/I_0) = \epsilon_{(\lambda)} \cdot c \cdot d_k \quad 3.2$$

wobei $\epsilon_{(\lambda)}$ (L/mol·cm) den Extinktionskoeffizienten darstellt, der nicht von der Konzentration c (mol/L) abhängig ist und d_k (cm) die Küvettenschichtdicke der durchstrahlten Wellenlänge ist. Das Lambert-Beer'sche Gesetz ist nur in einem begrenzten Konzentrationsbereich gültig und der absorbierende Stoff darf sich nicht in Abhängigkeit von der Konzentration verändern (Vogt & Hesse, 1992).

3.2.4 Reinigungskinetik

Der Reinigungsprozess wird von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst und kann mit mathematischen Gleichungen als Funktion der Zeit beschrieben werden. In der Praxis ist besonders der Zeitpunkt des Reinigungs-Endpunktes von Interesse, bei dem nach optischer Prüfung eine saubere Oberfläche vorliegt. Zur Vorhersage des Reinigungsendpunktes führte Schlüssler (1970) Versuche an mit Testverschmutzungen präparierten Metallflächen durch und definierte den Begriff der mittlere Reinigungsrate R_m (bzw. k_0):

$$R_m = \frac{dm}{dt} \quad 3.3$$

Das Modell nullter Ordnung wird durch den Quotienten aus der abgelöstem Schmutzmenge dm (g) in der benötigten Reinigungszeit dt (s) beeinflusst. Die präparierte Testfläche ist dabei bei allen Messungen konstant. Andere Untersuchungen ergaben, dass die Schmutzentfernung formal wie eine chemische Reaktion erster Ordnung abläuft, wenn eine verschmutzte Oberflächeneinheit mit der anhaftenden Schmutzmenge dm_s (g) mit der chemischen Reinigerkonzentration c (g/L) gesäubert wird (Changani et al. 1997; Reuter et al., 1983; Xin et al., 2002b).

$$\frac{dm_s}{dt} = -k_1 \cdot c \cdot m \quad 3.4$$

Als Reaktion erster Ordnung modellieren auch Schüßler (1976) und Jurado-Alameda et al. (2003) den Abtrag mit $dm_s/dt = -k_2 \cdot m$ statistisch verteilt, jedoch ohne Betrachtung der Reinigerkonzentration. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 (1/s) zeigt für manche Ablagerungen zudem eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius. Die Integration des Ansatzes ergibt den Ausdruck:

$$r = \frac{m_s}{m_{s0}} = e^{-k_2 t} \quad 3.5$$

wobei $r(-)$ die normierte Restschmutzmenge (das Verhältnis der Restschmutzmenge m_s (g) zur Ausgangsschmutzmenge m_{s0} (g)) zur Reinigungszeit t (s) repräsentiert. Zur praxisnäheren Beschreibung von Reinigungsverläufen mit Exponentialfunktionen schlagen Dürr & Grasshoff (1999) das zweiparametrische Weibull-Modell vor. Reinigungscharakteristiken können nach diesem Modell als „Lebensdauerverteilung der Verschmutzung unter der Beanspruchung durch ein definiertes Reinigungsverfahren“ interpretiert werden (z.B. Waschmaschinen, CIP-Reinigung, Staubsauger). Der vorliegende Verlauf der Restverschmutzung $r(-)$ kann differenzierter durch eine Funktion mit zwei Variablen wie folgt beschrieben werden:

$$r = \frac{m_s}{m_{s0}} = e^{-(t/T)^S} \quad 3.6$$

wobei T (s) die Zeitkonstante, die Zeit für einen 63,2%igen Schmutzabtrag und S (-) die Steilheit der Reinigungscharakteristik ist. Anhand der Steilheit S (-) kann eine Einteilung in unterschiedliche Verlaufsformen vorgenommen werden. So lässt sich bei $S < 1$ mit steigender Reinigungszeit noch vorhandener Schmutz fortschreitend schlechter entfernen, während bei $S > 1$ vorhandene Rückstände sich beim Nassreinigen dank des „Einweicheffektes“ immer einfacher abtragen lassen (Dürr & Graßhoff, 2001). Aus der vorhanden normierten Restschmutzmenge $r(-)$ kann einfach die Reinigungseffizienz E (%) oder der quantitative Schmutzabtrag berechnet werden:

$$E(\%) = (1 - r) \cdot 100 \quad 3.7$$

Abbildung 3.5 zeigt anhand der genannten Typologie drei Reinigungscharakteristiken bzw. Reinigungsprofile für die Schmutzmaterialien Bier, Wein und Milch.

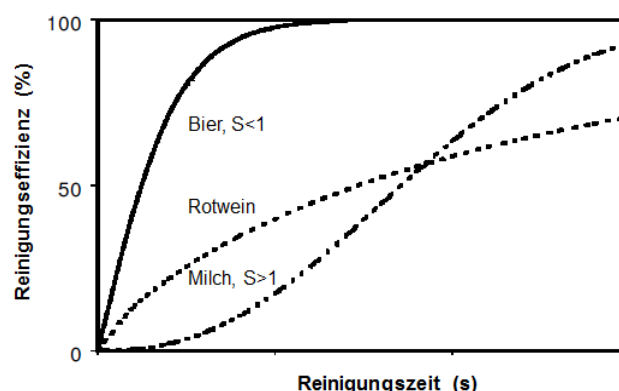


Abbildung 3.5: Reinigungsprofile von drei Schmutzmaterialien (Dürr & Graßhoff, 1999)

Darüber hinaus beschreiben Xin et al. (2004) ein Dreistufenmodell mit vier Parametern basierend auf Theorien zur Polymerlöslichkeit und Transportmechanismen. Wichtigster Parameter in diesem Stufenmodell stellt wie in anderen wissenschaftlichen Studien (Boxler et al., 2013; Mauermann et al., 2012; Schlüssler, 1970; Xin et al., 2002) die mittlere Reinigungsrate R_m (g/s) dar, jedoch bezüglich der zweiten konstanten Abtragsphase (Abbildung 3.6). Die charakteristische Reinigungskurve bezüglich der Reinigungsrate R , d.h. der Massenstromdichte des abgereinigten Schmutzes als Funktion der Zeit, erhält man durch die Ableitung des Reinigungsprofils aus Abbildung 3.5. Die charakteristische Reinigungskurve wird häufig in drei Phasen eingeteilt, wobei in Phase 1 die chemischen Reaktionen und das Aufquellen stattfinden. In der anschließenden Phase 2 wird bei ausreichender Schmutzmenge die Verschmutzung durch die Reaktionsvorgänge und den Stoffaustausch konstant abgetragen, wobei die maximale Reinigungsrate erreicht wird. Zuletzt fällt in Phase 3 die Reinigungsrate wieder ab (Schöler et al., 2012). Die Fläche unterhalb der Reinigungskurve beschreibt die insgesamt abgetragene Schmutzmenge m_s , aus der sich mit den Gleichungen 3.5-3.7 wiederum die Reinigungseffizienz E (%) errechnen lässt (Bode et al., 2006; Xin et al., 2004).

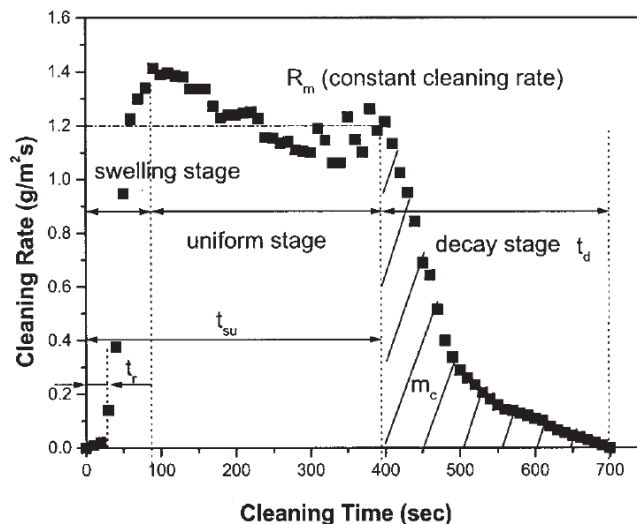


Abbildung 3.6: Charakteristische Reinigungskurve (Xin et al., 2004)

4 Material und Methoden

4.1 Komponenten des Reinigungssystems

4.1.1 Reinigungsgut

Als Reinigungsgut dienen elektropolierte Edelstahlplättchen aus austenitischem CrNi-Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4404 (AISI 316L) in den Maßen 40 x 20 x 1 mm³. Dieser Stahl wird aufgrund seiner hohen Resistenz gegenüber Lebensmittelprodukten und Reinigungsmitteln häufig in Lebensmittelanlagen eingesetzt (Fukuzaki et al., 1995; Karlsson et al., 2001; Bobe et al., 2007; Mauermann et al., 2009). Vor der Nutzung wurden die Stahlplättchen in mit 0,5 mol/L NaOH in einem Ultraschallbad (Bandelin, Sonorex RK 510 H, 45 kHz, 160 W) bei 21 °C 15 min beschallt, anschließend mit Wasser gespült und auf Filterpapier getrocknet. Neben dem Grundmetall Eisen enthält der eingesetzte Edelstahl 16,5 bis 18,5 % Chrom, 10,0 bis 13,0 % Nickel, 2,5 % Molybdän sowie 0,03 % Kohlenstoff. Die Oberflächeneigenschaften der verwendeten Stahlplättchen wurden von Mauermann et al. (2009, 2011) bestimmt: Oberflächenenergie 38,3 mN/m, Oberflächenrauheit $R_a \leq 0,8 \mu\text{m}$, und isoelektrischer Punkt (IEP) zwischen 4-5. Die amphotere Natur der Stahlplättchen resultiert aus der Dissoziation von Hydroxylgruppen ($-\text{MOH}_2^+ \leftrightarrow -\text{MOH} \leftrightarrow -\text{MO}^-$).

4.1.2 Reinigungsfluid

Als Reinigungsfluid wurde Wasser ausgewählt, da es als wichtigstes Reinigungsmittel in der Lebensmittelindustrie sehr günstig, einfach verfügbar und gefahrlos ist. Zudem wird es in Hinblick auf Untersuchungen zum Haftvermögen mit festen Schmutzpartikeln eingesetzt (Anonymus, 1998; Detry et al., 2011; Linderer & Wildbrett, 1993; Jurado et al., 2014). Das Reinigungsfluid bei den Reinigungstests war demineralisiertes Wasser für Proteine und 0,007 % Lugolsche Lösung für Stärken. Für die Herstellung der Lugolschen Lösung wurden zunächst 1,4 g Kaliumjodid in reinem Wasser bei 50 °C aufgelöst, anschließend 2,1 g Jod dazugegeben und nach vollständiger Auflösung der festen Bestandteile auf 300 mL aufgefüllt. Diese Stammlösung aus Jod (0,7 %) wurde lichtgeschützt bei 6 °C in einer braunen Flasche gelagert und für die Reinigungsversuche mit

Stärke 100-fach auf eine Konzentration von 0,007 % mit reinem Wasser bei 21 °C verdünnt.

Für die Versuche mit Enzymreiniger wurden 0-5 g/L Diastase-Lösungen verwendet. Die gewählten Konzentrationen orientierten sich an der Dosierung beim maschinellen Geschirrspülen. Das Enzym Diastase (Produktnummer: 09962) mit der Aktivität von 5800 Units/g wurde von Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) bezogen. Dabei entspricht 1 Unit der Enzymmenge, die 1 µmol Maltose pro Minute bei pH 6,0 und 25 °C freisetzt.

4.1.3 Schmutzpulver und Analytik

Zur Herstellung definierter Testansammlungen wurden protein- oder stärkebasierte Pulver aus Molkenprotein, Sojaprotein, Casein, Mais-, Wachsmais-, Weizen- oder Kartoffelstärke ausgewählt, die bereits auch in diversen Studien zum Einsatz kamen. Diese Substrate gelten in Form angetrockneter Schmutzfilme im Gewerbe sowie im Privathaushalt beim Geschirrspülen als praxisorientierte und hartnäckige Verschmutzungen (Anonymus, 1998; Detry et al., 2011; Fickak et al., 2011; Zahn et al., 2012). Unter den verschiedenen Stärkearten ist Mais die wichtigste, da sie mehr als 80 % auf dem Weltstärkemarkt repräsentiert (Jurado-Alameda et al., 2011). Das Molkenprotein Milei 80 stammte von der Milei GmbH (Leutkirch, Deutschland) und das Sojaproteinisolat Vegacon90 von der Nutrition-Factory Alphacaps GmbH (Augustdorf, Deutschland, Charge 12.111.5). Als Stärkepulver wurden die native Kartoffelstärke Stärkina 20.000, oxidierte Kartoffelstärke Aganadyn 20.050, native Maisstärke Maissita 21.000, native Wachsmaisstärke Maisita 21.007 und native Weizenstärke ZFT2851 vom Hersteller Agrana Stärke GmbH (Aschach, Österreich) bezogen.

Die oxidierte Kartoffelstärke oder Kartoffelquellstärke (Aganadyn 20.050, E1404) wird durch Oxidation nativer Stärke unter alkalischen Bedingungen bei einer Temperatur von 30 °C hergestellt. Dabei werden die Hydroxylgruppen der Glucoseeinheiten erst zu Carbonylgruppen und anschließend zu Carboxylgruppen oxidiert. Der Carboxylgehalt der oxidierten Stärke ist maßgeblich für den Oxidationsgrad. Die Wachsmaisstärke 21.007 besteht fast ausschließlich aus Amylopektin (Singh et al., 2007).

4.1.3.1 Feuchte

Für die Rohstoffpräparate erfolgte die Bestimmung der Feuchte dreifach mit der Seesandmethode (ISO 1666:1996). Dazu wurden die Wägegläser im Trockenschrank bei 103 °C für 1 h vorgetrocknet. Nach dem Abkühlen der Wägegläser im Exsikkator wurden diese auf 0,1 mg ausgewogen und 3 g Probe auf 0,1 mg genau eingewogen. Nach einer Trocknungszeit von 4 h wurden die Proben dann stündlich bis zur Massekonstanz getrocknet. Der Feuchtegehalt F (%) wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$F(\%) = \left(1 - \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}\right) \cdot 100 \quad 4.1$$

m_2 (g) Masse der getrockneten Probe mit Schale; m_1 (g) Leermasse der ungetrockneten Probe mit vorgetrockneter Schale; m_0 (g) Leermasse von vorgetrockneter Schale.

4.1.3.2 Proteine

Der Gesamtstickstoffgehalt wurde nach der Methode von Kjeldahl bestimmt (ISO 5983-1:2005). Dafür wurden in einen Aufschlusskolben 7 g Katalysatormischung (Kaliumsulfat mit 0,4 % Kupfersulfat), zwei Siedeperlen, das jeweilige Substrat und 10 ml 96 % (w/w) Schwefelsäure gegeben. Die Einwaage der Schmutzpulver betrug etwa 0,1 g. Danach wurden die Kolben im Aufschlussblock (Digestion Unit K-424, Büchi AG, Uster, Schweiz) bis zum Klarwerden zuzüglich einer Stunde gekocht.

Nach der Abkühlung wurden 20 mL destilliertes Wasser in den Aufschlusskolben zugegeben. In einen 250 mL Titrierkolben wurden 20 mL 2 %ige Borsäure und 2 Tropfen Tashiro-Indikator (0,1 g Methylrot und 0,05 g Methylenblau in 100 mL 96 % Ethanol) vorgelegt. Zur Destillation wurden der Aufschlusskolben und der vorbereitete Titrierkolben in die Destillationsapparatur (Destillation Unit B-324, Büchi labortechnik AG, Uster, Schweiz) eingesetzt. Mit dem Starten der Wasserdampfdestillation wurde unter Zugabe von 80 mL 33 % Natronlauge der aufgeschlossene Stickstoff in den Titrierkolben überführt. Die Rücktitration der destillierten Lösung erfolgte mit 0,1 mol/L Salzsäure bis zum Farbumschlag nach schwach rosa. Der Gesamtstickstoffgehalt GN (g/kg) berechnet sich nach der Formel:

$$\text{GN(g/kg)} = \frac{V \cdot n \cdot 14,008}{E} \quad 4.2$$

V (mL) Verbrauch an Salzsäure; n (mol/L) Molarität der Salzsäure; 14,008 (g/mol) Umrechnungsfaktor für Stickstoff; E (g) Probeneinwaage. Aus dem Gesamtstickstoffgehalt GN (g/kg) berechnet sich der Proteingehalt P [%] durch Multiplikation mit dem produktspezifischen Faktor (0,638 für Milchprotein; 0,54 für Sojaprotein). Der Gehalt an Nichtproteinstickstoff wurde in dieser Methode nicht berücksichtigt.

4.1.3.3 Kohlenhydrate

Die Ermittlung des Amylosegehaltes mittels Concanavalin-A nach Yun & Mathesson (1990) erfolgte mit einem Test-Kit der Firma Megazyme (Wicklow, Irland). Dafür werden etwa 25 mg fettfreie Probe in salzhaltiger Acetatlösung aufgelöst und das enthaltene Amylopektin durch Zugabe von Con A-Lösung und Zentrifugation bei 14000 g für 10 min abgetrennt. Die so isolierte Amylose und ein separater Ansatz mit Gesamtstärke (Amylose + Amylopektin) wurden anschließend enzymatisch in D-Glucose aufgespalten, wobei D-Glucose unter Anwendung des GOPOD-Enzymgemisches zu Gluconat und Chinonimin-Farbstoff umgesetzt wird. Die Extinktion des gebildeten Farbstoffes ist proportional zur Glucose-Konzentration. Die Berechnung des Amylosegehaltes in % erfolgte nach spektroskopischer Messung bei 510 nm anhand der im kommerziellen Test-Kit angegebenen Formel:

$$\text{Amylose(\%)} = \frac{\text{Extinktion(ConAÜberstand)}}{\text{Extinktion(Gesamtstärke)}} \cdot 66,8 \quad 4.3$$

Der Gesamtkohlenhydrat beziehungsweise der Stärkegehalt wurde nach Bestimmung von Feuchte-, Protein-, Fett- und Aschegehalt als verbleibende Differenz zu 100% bestimmt.

4.1.3.4 Fette

Der Fettgehalt wurde mittels Extraktion nach Soxhlet ermittelt (ISO 3947:1994). Vorab wurden zwei Rundkolben für 3 h im Wärmeschrank bei 103 °C getrocknet. In einer Doppelbestimmung wurden je 3 g Schmutzpulver auf 0,1 mg genau in fettfreie Extraktionshülsen eingewogen, die anschließend in das Mittelstück der

Soxhlet-Apparatur überführt werden konnten. Die im Exsikkator abgekühlten Rundkolben wurden mit je 120 mL Petroleumbenzin gefüllt und am unteren Ende der Apparatur befestigt. In der einstündigen Extraktion im Wasserbad GD100 (Grant Instruments, Cambridge, England) mit 80 °C kam es zu ungefähr 10 Entleerungen des Extraktionsraums. Nach Beendigung des Vorgangs wurde das Petroleumbenzin weitestgehend abdestilliert. Die mit Fett befüllten Rundkolben wurden im Abschluss im Wärmeschrank getrocknet und ihr Gewicht nach der Abkühlung nochmals bestimmt. Der Fettgehalt FE (%) errechnet sich nach:

$$FE(\%) = \frac{m_2 - m_1}{E} \cdot 100 \quad 4.3$$

m_2 (g) Masse des Rundkolbens mit Fett nach der Trocknung; m_1 (g) Masse des leeren, getrockneten Rundkolbens; E(g) Probeneinwaage.

4.1.3.5 Asche

Zur Bestimmung des Aschegehalts der Schmutzpulver wurden Quarzschalen für 1 h im Muffelofen (Nabertherm GmbH, Lilienthal, Deutschland) bei 550 °C gegläht und anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt (ISO 2171:2007). Danach wurde ihre Leermasse ermittelt und je 2,5 g Schmutzpulver in die Quarzschalen eingewogen. Die Proben wurden dann über einem Propangasbrenner vorverascht und im Anschluss im Muffelofen für 2 h bei 550 °C gegläht. Nach dem Abkühlen im Exsikkator wurden die Quarzschalen ausgewogen und anschließend erneut für 1 h bei 550 °C im Muffelofen platziert, um sicherzustellen, dass die Abnahme der Probenmasse nicht größer als 0,5 mg ist. Der Aschegehalt der Proben entspricht dem Verhältnis von Auswaage zu Einwaage und wurde in Dreifachbestimmung ermittelt.

4.2 Testschmutzherstellung und Modifizierung

Die Verschmutzung der Stahlplättchen mit den flüssigen und modifizierten Testverschmutzungen erfolgte durch Pipettieren mit flüssiger Testverschmutzung, wobei diese nicht länger als 3 d gelagert wurde. Basierend auf Literaturdaten (Boyd et al., 2001; Detry et al., 2011) wurde dafür jedes Schmutzpulver in demineralisiertem Wasser mittels Magnetrührer bei 500 U/min (RCT Basic, IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) in einer Polymerkonzentration von 10 g/L suspendiert. Nach dem Rühren für 12 h bei Raumtemperatur wurden

100 μL flüssige Testverschmutzung mit 1 mg Biopolymer auf 2 cm^2 Oberfläche pipettiert und bei 55 $^{\circ}\text{C}$ für 1h in einem Wärmeschrank (Mettler GmbH & Co. KG, Schwabach, Deutschland) getrocknet. Beim Verschmutzungsvorgang von 2 cm^2 Oberfläche wurde die Pipette zur gleichmäßigen Verteilung der Schmutzmasse mäanderförmig geführt. Die resultierende Polymermasse lagen im Bereich von 0,49-0,51 mg/cm^2 . Der Variationskoeffizient für die aufgetragene und getrocknete Polymermasse lag entsprechend den Messabweichungen der Kolbenhubpipette bei 0,9 %.

Abweichend von der Standardprozedur wurden modifizierte Rückstände durch Änderung des pH, der Trockentemperatur, Vorerhitzung oder Enzymbehandlung der Schmutzlösungen hergestellt, um Verarbeitungsbedingungen zu simulieren (Abbildung 4.1).

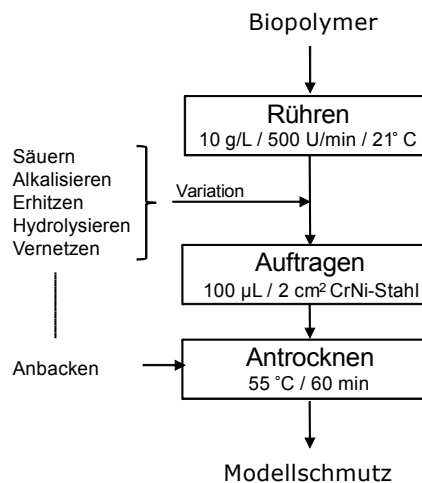


Abbildung 4.1: Fließschema zur Herstellung ausgewählter Polymerrückstände

Für die pH-Änderung wurden die Ausgangslösungen in einem Sarstedt-Röhrchen mit 0,5 % Salzsäure auf pH 3 oder mit 0,5 % Natronlauge auf pH 9 eingestellt. Um Anbackprozesse zu simulieren, wurde die Schmutzfilme auf den Plättchen bei 90 $^{\circ}\text{C}$ angetrocknet. Die hitzeinduzierte Modifikation der Polymere wurde vor der Anschmutzung durch Erhitzung in einem Wasserbad (Thermo Scientific SC 100, Fisher Scientific, Schwerte, Deutschland) bei 82 $^{\circ}\text{C}$ für 2 min erzielt. Zur Bildung höhermolekularer Polymere durch Vernetzung einzelner Proteinmonomere wurden zudem die Molkenprotein und Sojaproteinlösung bis zu 240 min bei 82 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Zudem wurde mikrobielle Transglutaminase (mTGase) (Ajinomoto Foods Deutschland GmbH, Hamburg) mit einer Enzymaktivität von 100 U/g zur Vernetzung von Molkenproteinlösung mit 0,01 mol Dithiothreitol (DTT) und Casein

in 0,1 mol/L Phosphatpuffer eingesetzt. Die Inkubation mit mTgase erfolgte nach Jaros et al. (2010) mit 3 U/g bei 40 °C für verschiedene Zeiten und wurde durch Erhitzen bei 85 °C für 10 min gestoppt. Für die Enzymbehandlung der Stärken wurden verkleisterte Stärkeschmutzlösungen mit Diastase (Sigma Aldrich GmbH, Produktnummer: 09962) partiell hydrolysiert. Mit einer Enzymaktivität von 5800 U/g wurde die entsprechende Menge an Diastasepulver in einem Zentrifugenröhrchen eingewogen und in 2 mL reinem Wasser gelöst. Danach erfolgte die Zugabe des gelösten Enzympräparates zu den auf 25 °C vortemperierten Stärkeschmutzlösungen. Die Inkubation erfolgte mit 41 U/g Stärke bei 25 °C für verschiedene Zeiten bis zu 2 h und wurde durch Erhitzen im Wasserbad bei 85 °C gestoppt.

4.3 Physikochemische Schmutzcharakterisierung

4.3.1 Elektrische Eigenschaften

Die Bestimmung von Strömungspotential und isoelektrischem Punkt der gesäuerten und alkalisierten Polymersuspensionen erfolgte mit dem Partikelladungsdetektor PCD-03 pH (Mütek Analytic GmbH, Herrsching, Deutschland) in Anlehnung an Mohammed et al. (2000). Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt, wobei der Messapparat auch als Streaming Current Detector bekannt ist.

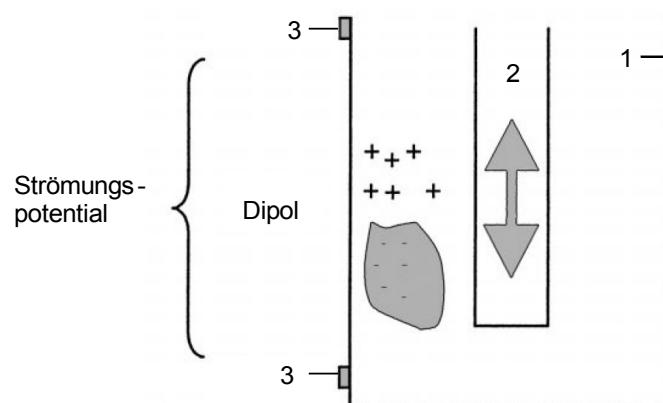


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der Messzelle eines Partikelladungsdetektors. (1) Zylindrisches PTFE-Probengefäß; (2) oszillierender PTFE-Stößel; (3) Goldelektroden (nach Reuter, 1999)

Geladene Partikel adsorbieren an den Oberflächen von Probengefäß und Stößel. Die mit 3 Hz vertikal oszillierende Bewegung des Stößels erzeugt im Messspalt eine Flüssigkeitsströmung, durch die Gegenionen aus der elektrochemischen

Doppelschicht der Partikel herausgetrieben und in der Flüssigkeit bewegt werden. Beim Kontakt der Gegenionen mit den Elektroden der Messzelle wird beim „Streaming Current Detector“ ein Wechselstrom gemessen, der mathematisch in Zusammenhang mit dem elektrischen Potential, dem Zetapotential steht. Beim PCD-03 pH erfolgt die Messung einer elektrischen Spannung. Diese ergibt sich aus der Potentialdifferenz, die durch den Transport der Gegenionen in der Flüssigkeit zwischen den Elektroden entstehen und als Strömungspotential bezeichnet wird (Bellmann et al., 2002; Tan et al, 2008).

Nachdem jeweils 20 mL mit einer Polymerkonzentration von 10 g/L in die Teflonmesszelle vorgelegt wurde, wurde mit Messbeginn durch die automatische Titriereinheit 702 SM Titrino (Metrohm AG, Herisau, Schweiz) schrittweise 0,05 mL/min an 0,1 mol/L Salzsäure oder 0,1 mol/L Natronlauge zutitriert. Die Messtemperatur war 21 °C. Die gemessene Spannung (mV) wurde in Doppelbestimmung zusammen mit dem pH der Suspension durch die Software Müttek PCD-Titration Version 1.6 aufgezeichnet. Der IEP des Polymers ergibt sich aus der Titrationskurve bei einem Strömungspotential von Null.

4.3.2 Thermodynamische Eigenschaften

4.3.2.1 Oberflächenenergie

Um einen Zusammenhang zwischen dem energetischen Oberflächenzustand der Schmutzfilme und deren Reinigungsverhalten zu schaffen, wurden zuerst der Kontaktwinkel von Polymerfilmen mit der modifizierten Wilhelmy-Plattenmethode und einem digitalen Tensiometer DCAT (Dataphysics, Filderstadt, Deutschland) in Anlehnung an Stiller et al. (2004) bestimmt (Abbildung 4.3).

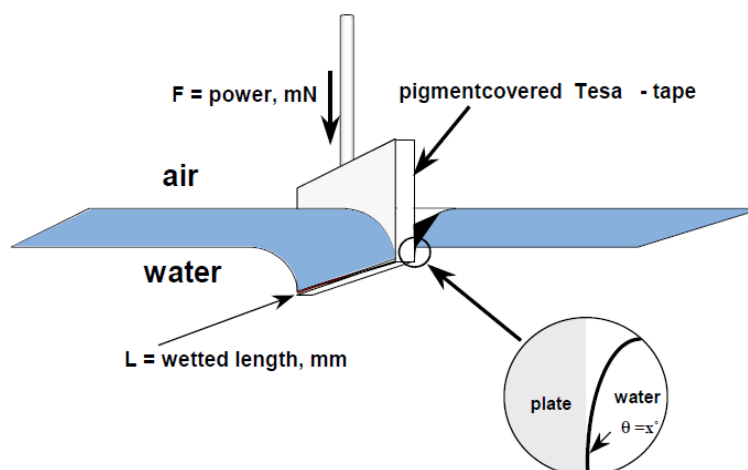


Abbildung 4.3: Modifizierte Wilhelmyplatten-Technik (Stiller et al., 2004)

Die Stahlplättchen wurden dafür beidseitig mit dünnen kohärenten Polymerfilmen beschichtet, indem 100 µL Polymersuspension nacheinander auf jeder Seite des Stahlplättchen bei 55 °C oder 90 °C für 1 h angetrocknet wurden. Danach wurden die verschmutzten Plättchen an der Feinwaage des Tensiometers eingehangen und mit 2 mm/min in das Lösungsmittel α -Bromonaphtalene eingetaucht. Der Kontaktwinkel θ (°) ist über die Benetzungskraft F (mN) durch Kraftmessung über die mathematische Beziehung $\cos \theta = F/\gamma L$ zugänglich, wobei γ für die Oberflächenspannung von α -Bromonaphtalene (44,4 mN/m) und L (m) für den benetzten Plattenumfang steht. Entsprechend dem van Oss-Ansatz wurde aus dem Cosinus des Kontaktwinkel des apolaren α -Bromonaphtalene die Lifshitz-van der Waals Komponente der freien Oberflächenenergie γ_1^{LW} (mN/m) trockener Schmutzfilme nach der Gleichung 4.4 berechnet (Zhao et al., 2004):

$$\gamma_1^{LW} = 11.1 \times (1 + \cos\theta_{\alpha-BN})^2 \quad 4.4$$

Alle Analysen erfolgten in Zehnfachbestimmung.

4.3.2.2 Löslichkeit

Die Löslichkeit ist ein Maß für die Menge an Feststoff, welcher in einer bestimmten Menge Lösungsmittel eine homogene Lösung bilden kann. Die Bestimmung der Löslichkeit der Stärken erfolgte bei Raumtemperatur (21°C) in Anlehnung nach Leach et al. (1959) in Dreifachbestimmung. Die verkleisterten Stärkeschmutzlösungen (10g/kg) mit definierten Inkubationsdauern wurden in einen 50 mL Zentrifugenbecher überführt und bei 5000 g für 15 min zentrifugiert. Danach wurde ein aliquoter Teil (5 mL) des Überstandes in ein Wägeschälchen gegeben und bei 105 °C über Nacht getrocknet. Die Berechnung der Löslichkeit erfolgte nach der Formel:

$$\text{Löslichkeit (\%)} = \frac{\text{Masse des getrockneten Überstandes}}{\text{Stärkeeinwaage}} \cdot 100 \quad 4.5$$

4.3.3 Thermische Eigenschaften

Mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) wurde die thermischen Eigenschaften (Reaktionstemperatur und -enthalpie) der Biopolymerrückstände bestimmt. Die Polymerfilme wurden dazu von den Metallplättchen in 50 mL Tubes

mit 10 mL demineralisiertem Wasser in einem T480/H-2 Ultraschallbad (Elma GmbH, Singen, Deutschland) bei höchster Stufe für 1 h bei 21 °C abgelöst und anschließend mit einem Alpha 1-2 Gefriertrockner (Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode, Deutschland) aufkonzentriert. Für die Gefriertrocknung wurde die mit Polymer angereicherte Lösung des Zentrifugenröhrchens bei -40 °C tiefgefroren und anschließend 72 h bei -50 °C und 0,045 mbar im Gefriertrockner getrocknet. Etwa 2,5 mg der gefriergetrockneten Verschmutzung wurden in einen Aluminiumtiegel (TA Tzero Hermetic) auf der Präzisionswaage MC 210P (Sartorius AG, Göttingen, DE) auf 0,01 mg genau eingewogen und mit 10 µL demineralisiertem Wasser versetzt. Der Tiegel wurde nach 10 min mit einer Presse (TA Instruments, New Castle, USA) versiegelt und die Messung in der DSC Q100 mit angeschlossenen Kühlsystem RCS 90 (TA Instruments, New Castle, USA) durchgeführt. Die Probe wurde zeitgleich mit einer Referenz (leerer Tiegel) bei konstanter Aufheizrate in einer Messzelle erwärmt. Mit Hilfe von Thermoelementen wird der Temperaturunterschied zwischen Probe und Referenz gemessen (Abbildung 4.4).

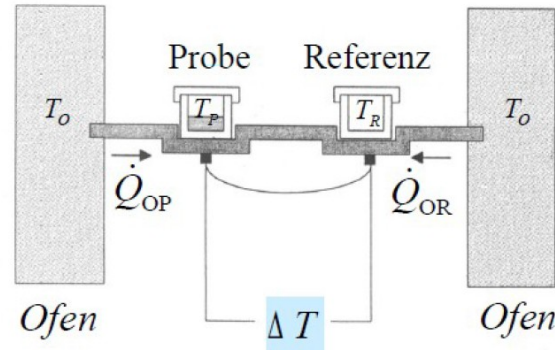


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung eines Dynamischen Differenzkalorimeters (Neumann, 1997)

Das Messprogramm bestand aus zwei nacheinander geschalteten Zyklen und folgte jeweils dem Temperaturregime:

- Temperieren auf 20 °C für 5 min
- Linear Aufheizen von 20 °C auf 100 °C mit 10 K/min

Das erneute Aufheizen der Proben auf 100 °C im zweiten Messzyklus diente der Überprüfung der Phasenumwandlung (vollständig irreversibel – reversibel). Die Auswertung erfolgte mit der Software TA Universal Analysis (TA Instruments, New Castle, USA), wobei der Maximalwert (Peak) der endotherm verlaufenden Kurven

(Energieverbrauch) die Reaktionstemperatur wiedergibt und durch Integration der Peaks die Reaktionsenthalpien (entspricht dem Ausmaß der Proteindenaturierung bzw. Stärkeverkleisterung) an den entsprechenden Peaks ermittelt wurde.

4.3.4 Molekulare Eigenschaften

4.3.4.1 Elektrophorese

Die Natriumdodecylsulfat-Polyacrylamidgelelektrophorese SDS-PAGE ermöglicht eine Auftrennung von löslichen und unlöslichen Proteinen nach ihrer Größe im Polyacrylamidgel. Dazu werden die Proteine mit Natriumdodecylsulfat (SDS) denaturiert und gegebenenfalls mit Dithiothreitol (DTT) zur Spaltung von Disulfidbrücken behandelt. Beim Kontakt von SDS mit den Proteinen bilden sich micellenartige negativ geladene Protein-SDS-Komplexe, die individuelle Ladungsunterschiede zwischen den Proteinen überdecken und damit eine nur von der Masse abhängige Auftrennung im elektrischen Feld gewährleisten (Michov, 1995).

Alle verwendeten Lösungen, die für die Anfertigung des Gels der SDS-PAGE benötigt werden, sind mit Zusammensetzung im Anhang in Tabelle A.1 zusammengefasst. Zur Herstellung des aus Trenn- und Sammelgel zusammengesetzten Gels der SDS-PAGE wurde eine Gelelektrophoreseapparatur der Firma C. B. S. Scientific (Del Mar, Kanada) verwendet. Zuerst wurden dabei zwei Glasplatten, eine Silikondichtung, zwei Spacer und dazugehörige Klammern mit Ethanol gründlich gereinigt und zusammengebaut. Die Maße der zu gießenden Gele sind damit durch $100 \times 80 \times 1 \text{ mm}^3$ vorgegeben. Danach wurde das Trenngel nach dem Pipettierschema (Tabelle 4.1) hergestellt, zwischen die zwei Platten gegossen und bis zur Polymerisierung (30-45 min) mit Ethanol überschichtet. Darauf wurde nach Abzug des Ethanols das Sammelgel angefertigt und auf das bereits polymerisierte Trenngel gegossen, wobei ein Kamm für die Probenaschen in das noch flüssige Gel gesteckt wird. Bei der Herstellung von Sammel- und Trenngel muss vor der Zugabe von SDS, Tetra-Methyl-Ethylen-Diamin (TEMED) und Ammoniumperoxodisulfat (APS) die AcrylamidstammLösung im Vakuum für 5 min entgast werden. Zur Lagerung über Nacht wurde das Gel mit Alufolie abgedeckt und in die Kühlzelle gestellt.

Tabelle 4.1: Pipettierschema für das Trenn- und Sammelgel

Lösungen	Trenngel (μL)	Sammelgel (μL)
Acrylamid / Bis-Stammlösung	3340	665
Trenngelpuffer	3335	-
Sammelgelpuffer	-	1667
Demineralisiertes Wasser	5360	4050
Natriumdodecylsulfat (SDS)	134	65
Tetra-Methyl-Ethylen-Diamin (TEMED)	10	10
Ammoniumperoxiddisulfat (APS)	50	35

Bei der Probenvorbereitung wurde zu 10 oder 15 μL Proteinprobe 150 μL Puffer, 150 μL Harnstoff und für die denaturierende SDS-PAGE 10 μL DDT zugesetzt. Danach wurden die Proben vermischt und für die denaturierende SDS-PAGE 5 min im Wasserbad gekocht.

Nach dem Einspritzen der Proben mittels Hamilton-Bonadutz-Spritze (Hamilton Bonadutz AG, Bonadutz, Schweiz) in die Probenaschen des Gels der SDS-PAGE wurde die Gelelektrophorese mit dem Anlegen der Spannung von 60 V gestartet. Eine Erhöhung auf 120 V wurde nach dem Erreichen des gelben Markers im Trenngel eingestellt. Beendet war die Gelelektrophorese, wenn die Front des gelben Markers aus dem Gel austrat.

Sofort danach wurden die Glasplatten geöffnet und das Gel in eine Petrischale mit mit Coomassie-Brillantblau Färbelösung gegeben. Die Schale wurde für 30 min auf einem Schüttler (MTS 4, IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland) bewegt. Anschließend wurde das Gel auf dem Schüttler in einer Petrischale mit Entfärbelösung bis zur deutlichen Erkennung der Banden entfärbt. Dazu wurde die Entfärbelösung mehrmals erneuert.

Zur Auswertung wurde das Gel auf eine Klarsichtfolie gelegt und mit 900 x 900 dpi Auflösung und 24 bit Farbtiefe eingescannt. Die Ermittlung der prozentualen Massenanteile der einzelnen Proteine wurde mit Hilfe der Software Totallab TL 100 v2006c (Nonlinear Dynamics, Newcastle, England) durchgeführt. Der Massenanteil wurde dabei als Anteil der Fläche unter einem Peak zur Gesamtfläche aller Peaks berechnet.

4.3.4.2 Dextrose-Equivalent (DE-Wert)

Der Wert an reduzierenden Zuckern der enzymbehandelten Stärken wurde mit Dinitrosalicylsäure nach Miller (1959) photometrisch gemessen, um Reduktionsequivalente aus Dextrose zu ermitteln. Mit dieser Methode lässt sich über die Bestimmung der reduzierenden Zuckern der Hydrolysegrad von Stärken bei Enzymreaktionen ermitteln (Emengo et al., 2002).

Zur Durchführung wurde ein Anteil von 0,5 mL der zu analysierenden hydrolysierten 1 % (w/v) Proben in ein 2 mL Eppendorftube pipettiert und 0,5 mL Farbstofflösung mit Dinitrosalicylsäure zugegeben. Zuvor wurden für die Herstellung des Farbstoffreagenz 10 g 3,5-Dinitrosalicylsäure in 200 mL 2 mol/L Natronlauge suspendiert, 300 g Kalium-Natrium-Tartrat dazu gegeben und mit demineralisiertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt. Die Messprobelösung von 1 mL wurde exakt für 5 min gekocht und in Eiswasser auf 21 °C abgekühlt. Die Extinktion der Lösung wurde nun bei 504 nm im Spektrophotometer (Lambda 2S UV/VIS, Perkin-Elmer GmbH, Rodgau, Germany) aufgenommen. Für die Umrechnung der Extinktionswerte in Reduktionsequivalente wurde für jedes Farbreagenz eine Kalibriergerade mit Glucoselösungen (0-5 mg/mL) als Standard erstellt (Abbildung 4.5).

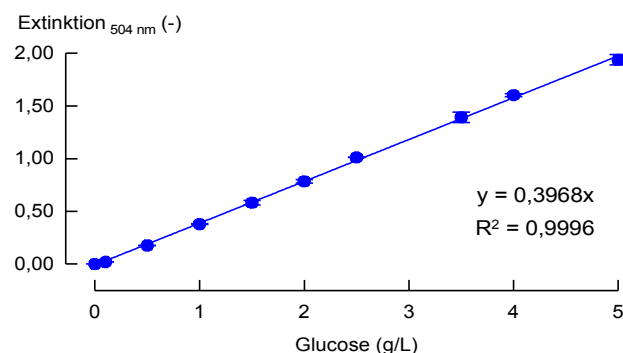


Abbildung 4.5: Glucose-Kalibriergerade

Alle Analysen wurden in Dreifachbestimmung durchgeführt und der DE-Wert (%) nach folgender Formel berechnet:

$$DE(\%) = \frac{\mu\text{g reduzierende Zucker}}{\mu\text{g trockene Stärke}} \cdot 100 \quad 4.6$$

Der DE-Wert ist indirekt proportional zur mittleren Molmasse M (g/mol), welche nach Dokic et al. (1998) über die Beziehung ($M = 162 \cdot 111,11/DE + 18$) berechnet werden kann. Bei der Einteilung von Stärkehydrolyseprodukten nach ihrem

DE-Wert handelt sich bei DE-Werten von 2-20 um Maltodextrine und bei DE-Werten größer 20 um Sirup.

4.3.4.3 Rheologie

Um den Fortschritt verschiedener Modifizierungsstufen der Testverschmutzungen (1 %, w/v) in Echtzeit verfolgen zu können, wurden am Rheometer Physica MCR 300 (Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, Deutschland) Drehmomentmessungen durchgeführt. Als Geometriepaarung diente der Schrägblattrührer (ST24-2D) und der temperierte Zylinderbecher (TEZ 180), wobei die kontinuierlich aufgezeichneten Drehmomentwerte mit entsprechenden Gerätekonstanten in Viskositäten konvertierbar sind (Zahn et al., 2012). Alle Messungen wurden in Rotationsversuchen mit einer Drehzahl von 150 U/min bei 25 °C für 60 min durchgeführt.

4.4 Reinigunguntersuchungen

4.4.1 Reinigung mit Fließzellensystem

Das Abtragsverhalten der Polymere wurden in einem Fließzellensystem, bestehend aus einem temperierten 50 mL Vorratsbehälter, einer peristaltischen Schlauchpumpe (Masterflex, Cole Parmer Instrument Company, USA), einer Fließzelle, und einer kontinuierlichen Messeinheit (Fickak et al., 2011; Xin et al., 2002), die über Gummischläuche miteinander verbunden sind, überwacht. Hierzu wurde eine kontinuierliche Fließzelle konstruiert (Abbildung 4.6).

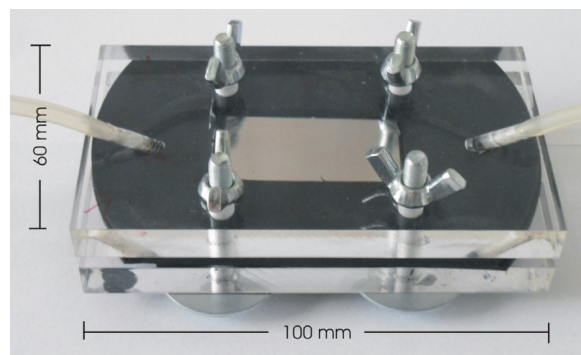


Abbildung 4.6: Parallele Plattenfließzelle zur kontinuierlichen Durchführung der Reinigungsversuche

Basierend auf Studien zur Partikelhaftung von Guillemot et al. (2006) und Lorthois et al. (2001) besteht die Durchflusszelle aus zwei äußeren Acrylglasplatten

(PMMA, 100 x 60 x 10 mm³) und zwei Kautschukmatten (100 x 60 x 2 mm³), wobei die Aussparung (40 x 20 x 2 mm³) der unteren Matte zur Fixierung von Metallplättchen dient und die Aussparung der oberen Matte den Durchflusskanal bildet. Die zwei Platten und Kautschukmatten sind durch vier Flügelschrauben verbunden. Aus den Kanalabmessungen und der Durchflussrate Q (m³/s) kann die Reynoldszahl Re (-) im Fließkanal berechnet werden durch (Detry et al., 2009):

$$Re = \frac{\rho \cdot Q}{\eta \cdot (b+h)} \quad 4.6$$

wobei ρ (kg/m³) die Fluidichte, h und b (m) die Höhe und Breite des Fließkanals und η (Pa s) die dynamische Viskosität darstellen. Als Maß für die mechanisch wirksame Trennkraft des Fluides selbst dient die Wandschubspannung τ_w (Pa)

$$\tau_w = \frac{3 \cdot \eta \cdot Q}{2 \cdot b \cdot (h/2)^2} \quad 4.7$$

welche bestimmt werden kann, wenn die eindimensionale laminare Poiseuille-Strömung vollständig nach dem Eintritt in den Fließkanal ausgebildet ist.

Für die Reinigungsuntersuchungen wurden die verschmutzten Stahlplättchen in der Aussparung der unteren Kautschukmatte der Fließzelle fixiert. Nach dem Verschließen der Fließzelle und dem Einbau ins Fließzellensystem wurden die Reinigungstests durchgeführt, indem das Reinigungsfluid in Gummischläuchen mittels Verdrängerpumpe mit einem Volumenstrom von 54 mL/min für eine Versuchsdauer von 2 min bei Raumtemperatur (21 °C) durch die Fließzelle gefördert wurde. Abbildung 4.7 zeigt schematisch die verwendeten Messkonfigurationen des Fließzellensystem des Reinigungsversuchsstandes.

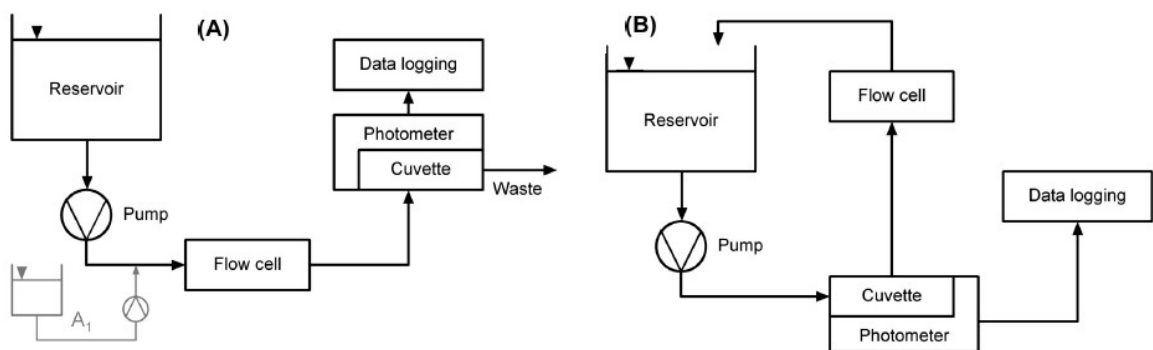


Abbildung 4.7: Messkonfigurationen des Fließzellensystems bei der kontinuierlichen Durchführung von Reinigungsversuchen im (A) Durchlauf, (A₁) Durchlauf mit Schmutzlösungsinjektion und (B) Umlauf

In der Messkonfiguration im Durchlauf wird das Reinigungsmittel nach dem Passieren der Fließzelle mit dem Schmutzträger durch die Durchfluss-Photometerküvette gepumpt (Abbildung 4.7A). In separaten Tests dieser Konfiguration ohne Schmutzträger wurden definierte Mengen 1 %iger Schmutzlösungen in die laminare Strömung des Reinigungsfluides zwischen der Pumpe und der Fließzelle injiziert, um die Schmutzwiederfindungsrate im System zu kontrollieren (Abbildung 4.7A₁). In der zweiten Messkonfiguration im Durchlauf wurde das Reinigungsmittel fortlaufend genutzt, sodass es nach dem Passieren der Photometerküvette zurück zum Vorratsbehälter geleitet wurde (Abbildung 4.7B). Zudem wurde in einigen Experimenten diese Konfiguration ohne Fließzelle eingesetzt und die Schmutzträger direkt im Vorratsbehälter platziert. Weitere Versuche wurden bei Fließraten von 63 oder 74 mL/min, einer Fluidtemperatur von 5 oder 40 °C und Reinigungszeiten von 60 min durchgeführt. In wenigen Reinigungstests wurden zudem die verschmutzten Stahlplättchen für nahezu strömungsfreie Bedingungen im Vorratsbehälter anstatt in der Fließzelle platziert.

4.4.2 Reinigungsmonitoring

Die Charakterisierung des Reinigungsverhaltens erfolgte quantitativ über den Anstieg der abgetragenen Schmutzmenge im Reinigungsfluid durch das spektroskopische Extinktionssignal in zwei Messkonfigurationen des Fließzellensystems oder gravimetrisch über die Restmenge auf der Oberfläche. Zudem wurden partiell hydrolysierte Stärkeverschmutzungen im Reinigungsmittel auch durch das Phenol-Schwefelsäure Verfahren nach Dubois et al. (1956) bestimmt.

4.4.2.1 Spektroskopie

Zur spektroskopische Überwachung des Reinigungsprozesses wurde die Polymerkonzentration im Reinigungsmittel kontinuierlich in einem Lambda 2S UV/VIS Spektrophotometer (Perkin Emer, Rodgau, Deutschland) mit einer 104-QS Durchflussküvette (Helma GmbH Co KG, Mülheim, Deutschland) bestimmt. Dafür wurde der zeitliche Verlauf der Extinktion wässriger Proteinlösungen bei 230 nm und von Stärke in Lugolscher Lösung (0,007 % J₂, 0,0014 % KJ) bei 600 nm

gemessen. Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz steht die Polymerkonzentration c_t ($\mu\text{mg/mL}$) in einem gewissen Konzentrationbereich mit den Konstanten der Geradengleichung k_a , k_b direkt proportional zum Extinktionssignal E_λ (-):

$$c_t = k_a \cdot E_\lambda - k_b \quad 4.8$$

Für ein definiertes Flüssigkeitsvolumen V (15 mL) im Fließzellensystem in Umlauf-Konfiguration wurde die abgetragene Schmutzmenge m_t (μg) berechnet nach:

$$m_t = c_t \cdot V \quad 4.9$$

Somit kann die Reinigungseffizienz E (%) zur Zeit t (s) der Polymere nach folgender Formel bestimmt werden:

$$E_t = \frac{m_t}{m_0} \cdot 100 \quad 4.10$$

wobei m_t (mg) die Polymermasse zur Durchströmungszeit t (s) und m_0 (= 1 mg) die Polymermasse vor dem Reinigungsbeginn stehen. Zur Kontrollmessung der Ausgangspolymermasse m_0 wurden ein angeschmutztes Probenplättchen in einen 50 mL Tube überführt, mit 20 mL Reinigungsmedium befüllt und anschließend im Ultraschallbad bei 25 °C für 15 min bei voller Leistung behandelt. Für die Messkonfiguration im Durchlauf wurde die abgetragenen oder injizierte Polymermasse m_t (kg) im Reinigungsmittel berechnet durch:

$$m_t = \sum_{i=n}^N C_i \cdot V_i \quad 4.11$$

wobei C_i ($\mu\text{g/mL}$) die Polymerkonzentration des Summenanteiles i , V_i (mL) das Volumen des Summenanteiles bei einer spezifischen Volumenstrom, welcher die Durchflussküvette pro Messintervall von 0,2 s passiert, und N die Gesamtanzahl der Anteile ist. Abbildung 4.8 zeigt beispielhaft die experimentellen Signalverläufe nach Durchströmung der Fließzelle mit einer angetrockneten Molkenproteinschicht in der Durchlauf- und Umlaufmesskonfiguration.

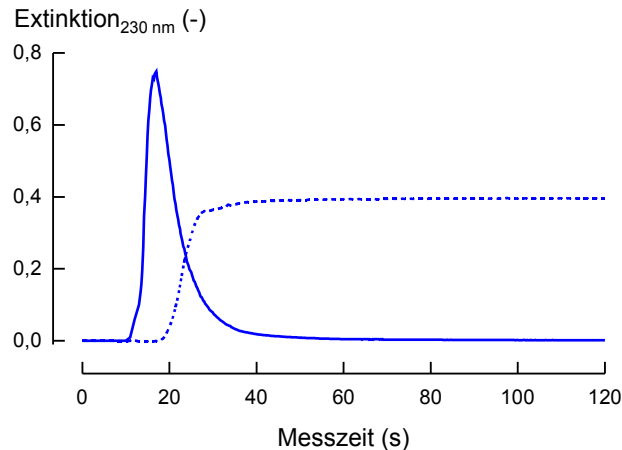


Abbildung 4.8: Experimentelle Signalverläufe nach Durchströmung der Fließzelle mit einer angetrockneten Molkenproteinschicht in der Messkonfiguration im Durchlauf (durchgezogene Linie) und Umlauf (gestrichelte Linie)

4.4.2.2 Gravimetrie

Die gravimetrische Restschmutzdetektion wurde am Tensiometer DCAT 11 (Dataphysics, Filderstadt, Deutschland) mit einem hochpräzisen Wägesystem (Wägebereich 10 µg - 210 g) vorgenommen. Nach Überströmung der verschmutzten Stahlplättchen in der Fließzelle zur Zeit t (s) und einstündiger Trocknung bei 55 °C wurden die Plättchen an der Feinwaage eingehangen. Die gravimetrisch ermittelte Reinigungseffizienz E_g (%) zur Zeit t (s) wurde nach Gleichung 4.12 berechnet:

$$E_{g,t} = \left(1 - \frac{m_s - m_{\text{sauber}}}{m_{s_0} - m_{\text{sauber}}}\right) \cdot 100 \quad 4.12$$

m_s (g) angetrocknete Restschmutzmenge mit Stahlplättchen; m_{s_0} (g) angetrocknete Ausgangsschmutzmenge mit Stahlplättchen; m_{sauber} (g) Leergewicht des ultraschallgereinigten und vorgetrockneten Stahlplättchen.

4.4.2.3 Methode nach Dubois

Gelöste und partiell hydrolysierte Stärkeverschmutzungen im Reinigungsfluid wurden mit der Phenol-Schwefelsäure Methode nach Dubois et al. (1956) bestimmt. Dazu wurden 0,2 mL Probe des Reinigungsfluides in einen 2 mL Tube überführt und mit 0,2 mL 5 %iger (w/v) Phenollösung und 1 mL 96 %iger Schwefelsäure versetzt. Nach Homogenisierung mittel Vortexer und 10 min Temperierung bei 21 °C wurde die Extinktion der orange-roten Farbkomplexe in der Probe bei 490 nm vermessen. Die Konzentration der Stärke in Lösung wurde

aus einer Kalibrierkurve mit Glucose bestimmt und zur Bestimmung der Reinigungseffizienz mit einer vollständig im Ultraschallbad abgereinigten Referenzprobe ins Verhältnis gesetzt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Materialcharakterisierung

Um den Polymergehalt für die Schmutzlösungen auf 1,0 % (w/w) einzustellen und das Reinigungsverhalten innerhalb einer Stoffklasse differenzieren zu können, wurden von dem ausgewählten Protein- und Stärkepräparaten die Zusammensetzung bestimmt. Je nach Rohstoff unterschieden sich die Schmutzpräparate in ihrer Feuchte, dem Protein-, Kohlenhydrat-, Fett und Aschegehalt (Tabelle 5.1) gegenüber Herstellerangaben. Geringfügig höhere Feuchtwerte können auf den hygroskopischen Charakter der Pulver und Veränderungen bei der Lagerung zurückgeführt werden. Zudem wurden die Zusammensetzung der Stärkefraktion der Stärkepräparate bestimmt, um Reinigungseffekte hinsichtlich der Mikrostruktur von Amylose und Amylopektin besser zu verstehen. Auf dieser Basis wurde eine native Wachsmaisstärke mit einem Amylosegehalt von 3 % und eine native Maisstärke mit etwa 30 % Amylose ausgewählt.

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung der Schmutzpräparate

	Proteine ¹			Stärken ¹				
	Molke	Soja	Casein	Wachsmais (nativ)	Mais (nativ)	Kartoffelquell (oxidiert)	Kartoffel (nativ)	Weizen (nativ)
Feuchte (%)	8	7	10	11	12	14	14	13
Protein (%)	76	88	89	0	0	0	0	0
Fett (%)	6	1	-	0	0	0	0	0
Kohlenhydrate (%) ²	6	1	-	89	87	85	85	87
Amylose (%)	-	-	-	29	3	29	28	25
Asche (%)	4	3	-	0	1	1	1	0

¹Mittelwert aus (n=3) unabhängigen Wiederholungen.

²Gesamtkohlenhydratgehalt ist [100 - (Feuchte + Protein + Fett + Asche)].

Die Zusammensetzung einzelner Proteinfractionen der Proteinpräparate zeigt das Elektropherogramm in Abbildung 5.1. Das Molkenproteinpräparat Milei® 80 enthält β -Lactoglobulin (β -Lg) und α -Lactalbumin (α -Lg) im Verhältnis 2:1 mit einem hohen monomeren Anteil von β Lg (85,7 %) und α -La (82,9 %). Der hohe Anteil an monomeren Proteinen spricht für eine geringe thermische Behandlung, also für weitgehend natives Molkenprotein, da eine hohe thermische Behandlung zur Oligomerisierung der Monomere führt (Zúñiga et al., 2010). Für Sojaprotein ergab

die densitometrische Auswertung der Hauptspeicherproteine (Globuline) β -Conglycinin zu Gycinin ein Masseverhältnis von 0,51:1. Dieses Masseverhältnis indiziert nach Schuldt et al. (2015) ein ähnliches Anzahlverhältnis, da die β -Conglycinmoleküle etwa halb so groß wie die Gycininmoleküle sind. Die Gegenwart von größeren oligomerisierten Proteinen in Spur 4 weist dabei auf eine Hitzebehandlung bei der Herstellung des Sojapulvers hin, da ohne Behandlung mit DTT Disulfidbrücken zwischen Proteinen nicht gespalten werden. Große Proteinagglomerate mit einer Molekülmasse von etwa 120 kDa können nicht mehr in das Gel eindringen.

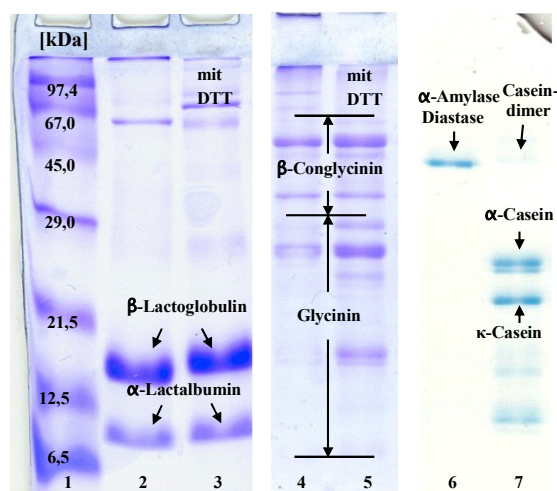


Abbildung 5.1: Elektropherogramme von Proteinschmutzlösungen und Diastase 1: Proteinmarker, 2: Molkenproteinlösung, 3: Molkenproteinlösung mit DTT, 4: Sojaproteinlösung, 5: Sojaproteinlösung mit DTT, 6: Diastase, 7: Caseinmarker

In Hinblick auf Reinigungsuntersuchungen mit Enzymreiniger wurde auch das Enzym Diastase untersucht. Dieses besteht mit einer Bande nahezu vollständig aus α -Amylase mit einer Molekülmasse von etwa 52 kDa. Mittels SDS-Page beziffern auch Kundu & Das (1970) und Mitidieri et al. (2006) die Molekülmasse von α -Amylase aus *Aspergillus spp.* stammabhängig im Bereich von 45 bis 56 kDa.

Um zu überprüfen, inwiefern die Schmutzablösung im Ultraschallbad zur Vorreinigung von Stahloberflächen sowie zur weiteren Analyse der abgelösten Schmutzrückstände genutzt werden kann, wurde das Denaturierungsverhalten unterschiedlich thermisch beanspruchter Verschmutzungen und die Wiederfindungsrate beispielhaft für Molkenprotein untersucht. Abbildung 5.2A zeigt ein Thermogramm einer Molkenproteinschmutzprobe, die nach Antrocknung bei 55 °C für 1 h mit Ultraschall vom Edelstahlplättchen abgelöst und durch

Gefriertrocknung aufkonzentriert wurde. Mit zwei Peaks im Kurvenverlauf bei 65 °C für α -Lactalbumin und 75 °C für β -Lactoglobulin am Peakmaximum und einem Enthalpiewert der Peakflächen von 10,4 J/g Protein kann der Ultraschalleinfluss zur Aufbereitung anhaftender Schmutzrückstände auf das Denaturierungsverhalten als gering eingeschätzt werden, da auch das Thermogramm des Schmutzpulvers aus nicht vorbehandeltem Molkenprotein identische Peaktemperaturen mit einer Denaturierungsenthalpie von $10,6 \pm 0,3$ J/g zeigte. Auch Santos et al. (2006) ermittelten für ein Molkenproteinpräparat Denaturierungspeaks bei 65 und 75 °C. Zur genaueren Detektion und Integration von Peakflächen ist in Abbildung 5.2A der zweite Messzyklus mit dargestellt. Nach höherer thermischer Belastung lassen sich strukturelle Umlagerungen elektrophoretisch durch die Bildung von Proteinoligomeren beziehungsweise über die Abnahme der Konzentration an Proteinmonomeren verfolgen. Das Elektropherogramm in Abbildung 5.2B zeigt vergleichsweise die thermisch induzierte Verknüpfung der Molkenproteinmonomere von nur erhitzten Proteinschmutzlösungen (10 g/kg) mit den nach Erhitzungszeiten von 10 und 30 min angehafteten Proteinlösungen (10 g/kg), wobei die zugehörigen prozentualen Anteile der Monomere einer Spur im Vergleich zur Probe mit DTT eingetragen sind. Das Verhältnis von monomeren β -Lg ohne DTT zur Menge an monomeren β -Lg der Probe mit DTT kann auch als Maß für den Denaturierungsgrad dienen (Manji & Kakuda, 1987).

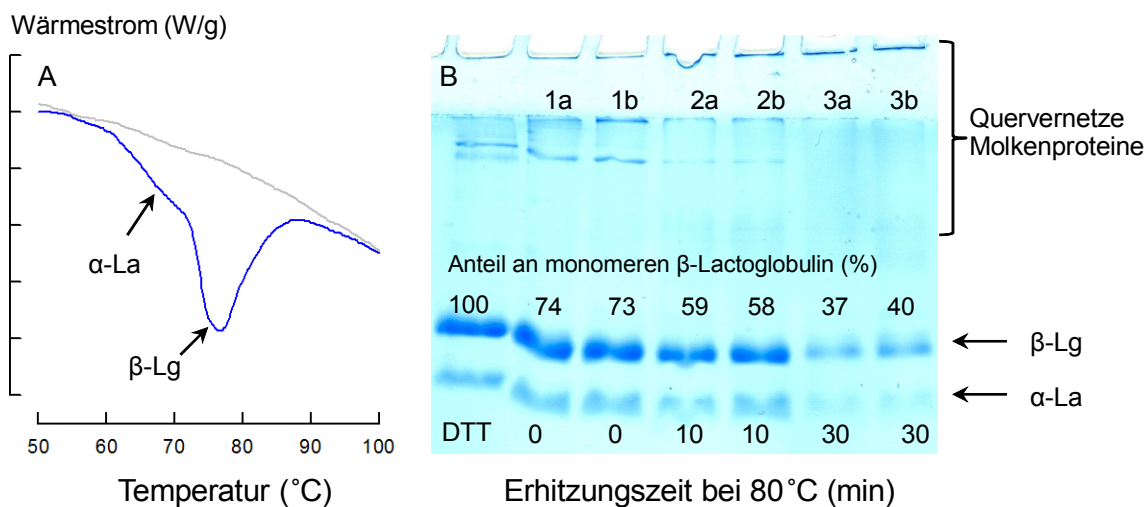


Abbildung 5.2: (A) Thermogramm von anhaftender und durch Ultraschall und Gefriertrocknung aufbereiteter Molkenproteinschmutzmatrix und (B) Elektropherogramm von 1 %iger Molkenproteinlösung für drei Erhitzungszeiten bei 80 °C (a): erhitzte Schmutztestlösung, (b): erhitzte, angehaftete und durch Ultraschall und Gefriertrocknung aufbereitete Lösung

Es zeigt sich, dass bei β -Lactoglobulin für jede Erhitzungszeit mit einer maximalen Differenz von 3 % bei 30 min nur kleine Unterschiede zwischen den monomeren β -La Anteilen gemessen wurden (β -Lg Bande 3b-3a). Der Unterschied zwischen Monomeren bei α -Lactalbumin (α -Lg) ist mit maximal 12,3 % nach einer Erhitzungsdauer von 10 min (α -Lg Bande 2a-2b) größer als der von β -Lg. Es kann davon ausgegangen werden, dass α -Lactalbumin ein wenig stärker durch die Erhitzung auf der Edelstahloberfläche beeinflusst wird. Zudem wurde die Effektivität der Ultraschallablösung nach Verschmutzung der Edelstahloberflächen bei Antrocknung im Trockenschrank zwischen 60 °C und 90 °C für Anschmutzmengen im Bereich von 1-1000 $\mu\text{g}/2\text{cm}^2$ in Dreifachbestimmung bei 1 h geprüft (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Wiederfindungsraten von Molkenprotein nach unterschiedlichen Anhaftungstemperaturen im Trockenschrank für 1 h und Ultraschallablösung

Aufgetragene Proteinmenge ($\mu\text{g}/2\text{cm}^2$)	Wiederfindungsrate (%) ¹ nach 1 h Antrocknung bei			
	60°C	70°C	80°C	90°C
1	99,0 ± 1,2	-	-	-
5	97,1 ± 2,3	-	-	-
10	98,5 ± 1,7	-	-	-
380	96,1 ± 3,1	97,8 ± 1,3	96,5 ± 2,3	96,5 ± 2,3
760	97,6 ± 1,8	99,0 ± 0,4	98,1 ± 4,2	98,1 ± 4,2
1000	98,6 ± 2,1	-	-	-

¹Mittelwert und Standardabweichung aus (n=3) unabhängigen Wiederholungen.

Durchschnittlich ermittelte Wiederfindungsraten größer 96,1 % Polymer im Reinigungsfluid nach 10 min Beschallung zeigen dabei an, dass die Abreinigung im Ultraschallbad eine sehr effektive Methode für die schonende Entfernung der Proteine vom Schmutzträger ist.

5.2 Anwendung eines Fließzellensystems

5.2.1 Quantifizierung von Protein und Stärke im Reinigungsfluid

Zur Überwachung von Reinigungsoperationen ist es erforderlich Lebensmittelreste oder andere Rückstände die ins Reinigungsfluid übergehen, akkurat in Echtzeit zu quantifizieren. Um eine geeignete Wellenlänge mit maximaler Absorption der verwendeten Stärke- und Proteinarten für den Detektor zu wählen, wurden Wellenlängenscans im Bereich von 190-800 nm mit einer Polymerkonzentration

von 0,1 g/L durchgeführt (Abbildung 5.3A). Wässrige Lösungen mit Molken- und Sojaprotein zeigen zwei Extinktionspeaks bei 192 und 280 nm, die durch die Peptidbindungen und aromatischen Aminosäuren bedingt sind (Metsämuuronen et al., 2011). Stärke absorbiert im Reinigungsfluid weder ultraviolettes noch sichtbares Licht, kann jedoch durch Mischung mit Lugolscher Lösung in einen farbigen Komplex umgewandelt werden. Der Wellenlängenscan solcher Mischungen zeigt zwei schmale Peaks bei 300 und 350 nm und einen breiten Extinktionspeak bei 600 nm. Dieser Peak ist spezifisch für den Stärke-Jod-Komplex, wobei die Intensität des Peaks für amylopektinreiche Stärken sinkt (Magel, 1991; McGrance et al., 1998).

Anschließend wurden Kalibriergeraden durch Anlegen von Protein- oder Stärkeverdünnungsreihen und photometrischer Messung erstellt. In Hinblick auf eine Extinktionsgrenze von 2,0 war es möglich Stärken bis zu einer Konzentration von 300 $\mu\text{g/mL}$ quantitativ zu bestimmen ($R^2 > 0,99$; Abbildung 5.3B).

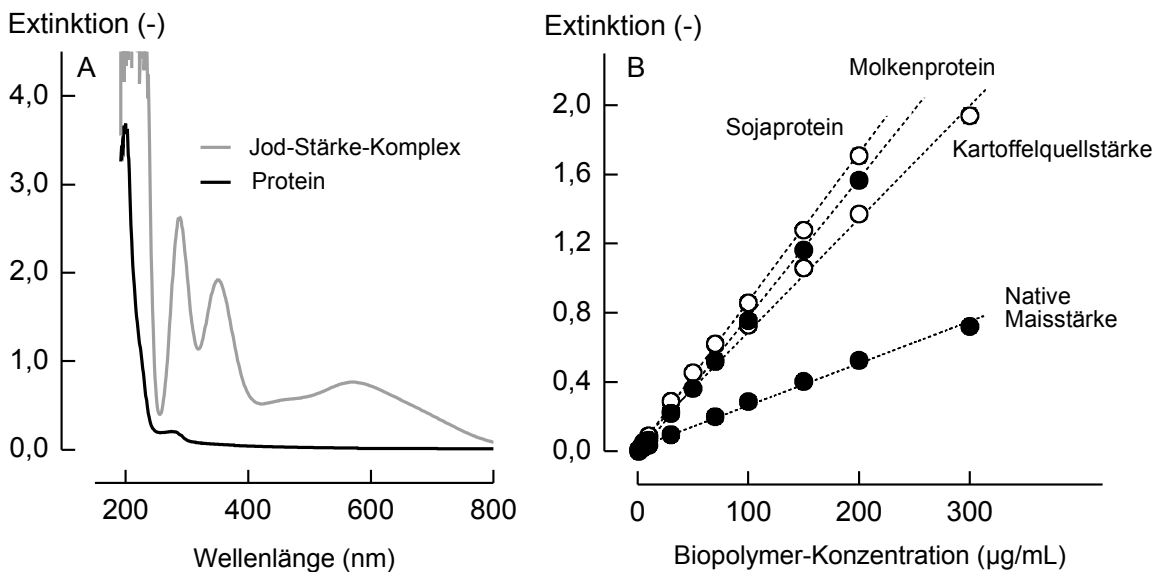


Abbildung 5.3: (A) Wellenlängenscan einer Molkenproteinlösung (1g/kg) und Kartoffelquellstärke-Iod-Komplex-Lösung (1g/kg), (B) Photometrische Kalibriergeraden für Proteine und verkleisterte Stärken

Für Soja- und Molkenprotein korrespondiert ein Extinktionswert von 2,0 bei 230 nm mit einer Proteinkonzentration von etwa 225 $\mu\text{g/mL}$. Die Sensitivität der Methode wird durch den Anstieg der linearen Kalibrierfunktionen ausgedrückt und war für Sojaprotein (0,0086 mL/ μg) geringfügig höher als für Molkenprotein (0,0080 mL/ μg). Dieser Unterschied kann von der Sequenz der Aminosäuren und

der Sekundärstruktur herrühren, welche sowohl die Position als auch die Form des Extinktionspeaks beeinflusst (Metsämuuronen et al., 2011).

Die Anstiege für verkleisterte Kartoffelquellstärke und native Wachsmaisstärke waren $0,0065 \text{ mL}/\mu\text{g}$ und $0,0024 \text{ mL}/\mu\text{g}$. Die Farbunterschiede können bei gleicher Konzentration durch Einflussfaktoren wie den mittleren Polymerisierungsgrad, pH, das Verhältnis von Amylose zu Amylopektin, der Temperatur, der Iodkonzentration und die Dauer des Messlichts im Photometer verursacht sein (Mahmood et al., 2007). Wird bei gleicher Stärkevorlage stufenweise die Iodkonzentration erhöht, steigt ebenso die Extinktion. Dabei zeigte sich in Vorversuchen, dass die Farbintensität in Form einer Sättigungskurve verläuft und zu einem Grenzwert konvergiert, wenn die Iodkonzentration auf über $1 \mu\text{g Jod}/\mu\text{g Stärke}$ in einem mL Messlösung erhöht wird. Voraussetzung für die Quantifizierung ist daher, dass die Lugolsche Lösung nicht zu konzentriert vorliegt (kleiner $< 0,01 \%$) und dass die Extinktionsabnahme durch das Messlicht im Strahlengang des Photometers für die gesamte Versuchszeit in Form einer konstanten Messdauer berücksichtigt wird. Die statistische Bestimmungsgrenze, als Vielfaches des Verhältnisses der Standardabweichung der Leerprobenmesswerte zum Kalibriergeradenanstieg kennzeichnet die minimale Konzentration eines Analyts in der Probe, welche mit ausreichender Wahrscheinlichkeit (99 %, ISO 11843-3:2003) quantifiziert werden kann. Diese war für native Maisstärke mit $1,59 \mu\text{g}/\text{mL}$ am höchsten und für Sojaprotein mit $0,46 \mu\text{g}/\text{mL}$ am niedrigsten.

Zur Validierung der photometrischen Online-Detektion von Protein und Stärke im Zusammenhang mit der Fließzelle wurden 1 %ige Schmutzlösungen individuell in den Reinigungsfluidstrom mit Fließraten von $1\text{-}50 \mu\text{L}/\text{s}$ mittels einer zweiten Pumpe injiziert (siehe Abbildung 4.7A1). Die Mischung passierte eine saubere Edelstahlfläche in der Fließzelle und die Konzentration wurde anschließend in der Photometerküvette bestimmt. Abbildung 5.4 zeigt, dass für eine Injektionsrate von $10 \mu\text{L}/\text{s}$, welche äquivalent zum Eintrag von $100 \mu\text{g}/\text{s}$ Biopolymer ins System ist, eine Menge von $1000 \pm 15 \mu\text{g}$ Molkenprotein oder $1000 \pm 17 \mu\text{g}$ Kartoffelquellstärke innerhalb von 10 s wieder gefunden wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden für Sojaprotein mit $1000 \pm 15 \mu\text{g}$ und für die native Maisstärke mit $997 \pm 12 \mu\text{g}$ erhalten (Ergebnisse nicht dargestellt). Die Verzögerung zwischen dem Injektionsbeginn und dem Beginn der Biopolymerdetektion war etwa 3 s aufgrund der Länge des Fließweges. Die periodische Kolbenbewegung der

zweiten Verdrängerpumpe generiert eine pulsierende Strömung, welche das oszillierende Profil der gemessenen Injektionsrate über der Zeit erklärt.

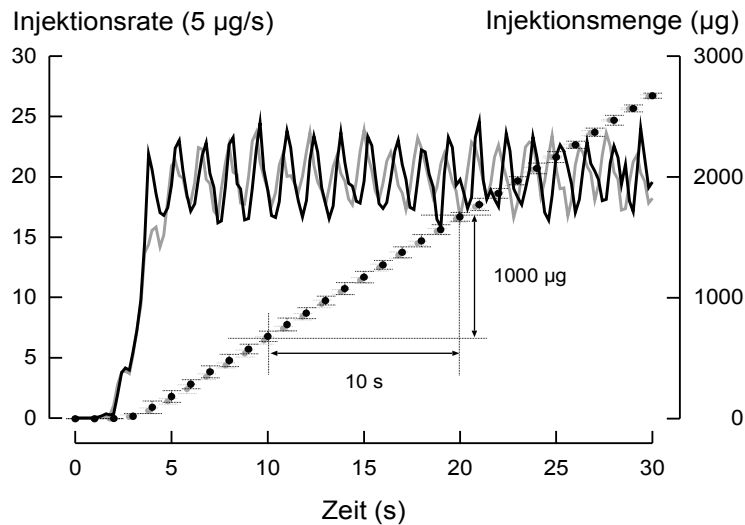


Abbildung 5.4: Photometrische Echtzeit-Quantifizierung von Molkenprotein (schwarz) und Kartoffelquellstärke (grau), welche ins Fließzellensystem mit einer Rate von $100 \mu\text{g/s}$ bei einem Volumenstrom von 54 mL/min injiziert wurde. Volllinien repräsentieren die gemessene Injektionsrate und die Symbole die Gesamtmenge detektierter Molkenproteine oder Kartoffelquellstärke. Daten sind der Mittelwert \pm Standardabweichung aus $n=4$ Wiederholungsmessungen.

5.2.2 Echtzeit-Quantifizierung der Reinigung

Nach der Etablierung der photometrischen Messmethode wurde der Abtrag angetrockneter Schmutzschichten mit einer Polymergesamtmenge von genau 1 mg für Molkenprotein, Sojaprotein, native Maisstärke oder Kartoffelquellstärke als Funktion der Zeit überwacht. In der Messkonfiguration im Durchlauf, bei der das Reinigungsmittel verworfen wird (siehe Abbildung 4.7A), war es möglich den Abtrag angetrockneter Verschmutzungen direkt über die Reinigungsrate zu bestimmen. Die Reinigungsrate in $\mu\text{g/s}$ ist dabei direkt proportional zum Photometersignal und in den Abbildungen mit dem Faktor 5 versehen, da experimentell alle $0,2 \text{ s}$ ein Datenpunkt aufgezeichnet wurde. Abbildung 5.5A zeigt beispielhaft die mittleren Reinigungsraten für vier Modellverschmutzungen bei $21 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei einem Volumenstrom von 54 mL/min . Abbildung 5.5B gibt entsprechend die berechneten Gesamtmengen der abgetragenen Polymere als Reinigungseffizienz an. Für Molkenprotein steigt die Reinigungsrate, welche den Schmutzabtrag pro Zeiteinheit angibt, auf ein Maximum von $70 \mu\text{g/s}$ bei einer Reinigungszeit von $7,6 \text{ s}$ und sinkt nachfolgend kontinuierlich. Die Integration der Reinigungsrate mit Gleichung 4.11 ergibt eine entfernte Schmutzmenge von

100 % innerhalb von 25 s. Die notwendige Zeit für eine Abtragsmenge von z.B. 50 % kann als charakteristischer Kennwert genutzt werden, um das Reinigungsverhalten in verschiedenen Systemen zu vergleichen (Beck et al., 2005); diese beträgt für Molkenprotein 10,8 s. Für Sojaprotein wurde die maximale Reinigungsrate bei 37,5 $\mu\text{g/s}$ nach 9,8 s erreicht; nach 120 s waren nur 30 % von den Stahloberflächen abgereinigt, was auf eine stärkere Haftung auf dem Material hinweist.

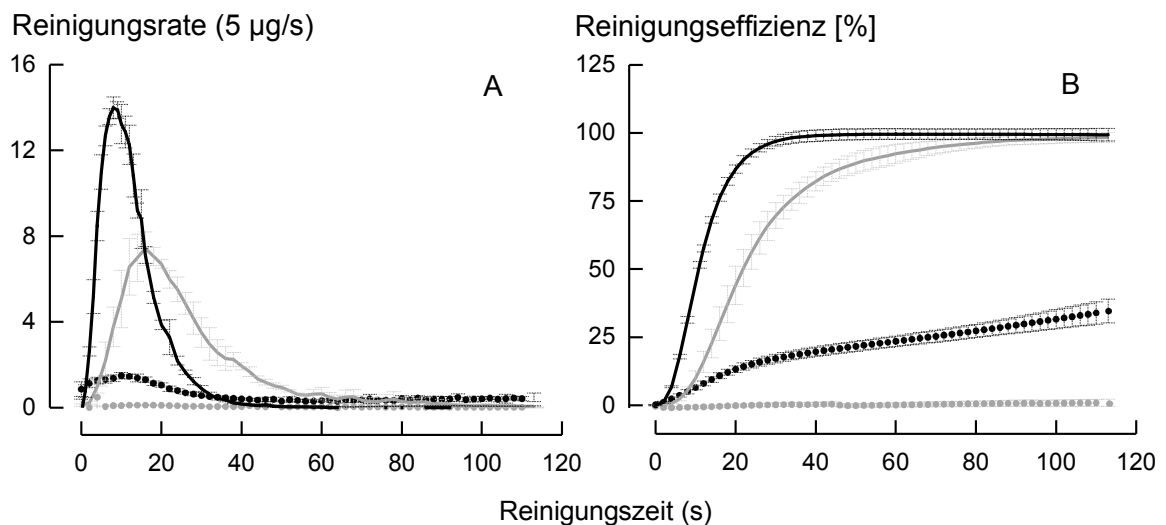


Abbildung 5.5: Einfluss der Polymerart auf (A) die Reinigungsrate und (B) die Reinigungseffizienz in der Messkonfiguration im Umlauf; Molkenprotein (schwarze Linie), Kartoffelquellstärke (graue Linie), Sojaprotein (schwarze Punkte) und native Maisstärke (graue Punkte)

Größere Unterschiede wurden für die Stärkeverschmutzungen gefunden. Für Kartoffelquellstärke betrug die maximale Reinigungsrate 29,5 $\mu\text{g/s}$ nach 18 s Spülung mit Lugolscher Lösung, wobei 50 % der Stärke nach 22,0 s entfernt wurden und der 100 % Wert bei etwa 100 s erreicht wurde. Native Maisstärke blieb mit einer Reinigungsrate von unter 0,5 $\mu\text{g/s}$ selbst nach 100 s nahezu vollständig auf der Stahloberfläche haften. Folglich wurden nur 1,3 % Maistärke nach 120 s abgetragen.

5.2.2.1 Einfluss der Messkonfiguration

Ein Vorteil der Messanordnung im Zirkulationsmodus ist (Abbildung 4.7B), dass in der Fließzelle eingeschlossene Luftblasen im Reinigungsmittel-Vorratsbehälter ausgetragen werden. Die Blasen passieren so nicht die Photometerküvette und interferieren nicht mit dem Extinktionssignal. Ein weiterer Vorteil in der Umlaufkonfiguration ist, dass jeglicher von der Stahloberfläche entfernter Schmutz

im Fließzellensystem verbleibt. Das Photometersignal ist dann direkt proportional zur Schmutzkonzentration im Reinigungsfluid, sodass kein Bedarf besteht die Reinigungsrate über der Zeit zu integrieren (Gl. 4.11). Abbildung 5.6A zeigt den Fortschritt der Molkenproteinentfernung bei Verwendung der geschlossenen oder offenen Messkonfiguration. Im Umlaufmodus mit der Fließzelle (siehe Abbildung 4.7B) war die Abtragsfunktion fast identisch zu der, welche im Durchlaufmodus bei einmaliger Verwendung des Reinigungsmittels erhalten wurde. 50 % (500 ± 88 µg) des Proteins wurden nach 10,2 s im Durchlaufmodus entfernt, verglichen mit 10,8 s im Umlaufmodus des ersten Messaufbaus. Wenn die verschmutzten Stahlplättchen anstatt in der Fließzelle montiert zu werden im Vorratsbehälter eingetaucht wurden, wurden 50 % des Molkenproteins nach 41 s deutlich später entfernt. Dies weist darauf hin, dass bereits bei laminaren Strömungsbedingungen ($Re \sim 40$) die hydrodynamischen Scherkräfte im Fließkanal mit einer Wandschubspannung von 68 mPa ausreichend zum Schmutzabtrag beitragen. Im Fall von Kartoffelquellstärke wurde ein ähnliches Verhalten mit einem Abtrag von 50 % bei 22,0 s im Durchlauf und 22,3 s im Umlauf beobachtet. 50 % des Schmutzes wurden im Reinigungsfluid nach 22 s oder 54 s wiedergefunden, wenn der Schmutzträger in der Fließzelle oder dem Vorratsbehälter platziert wurde (Abbildung 5.6B).

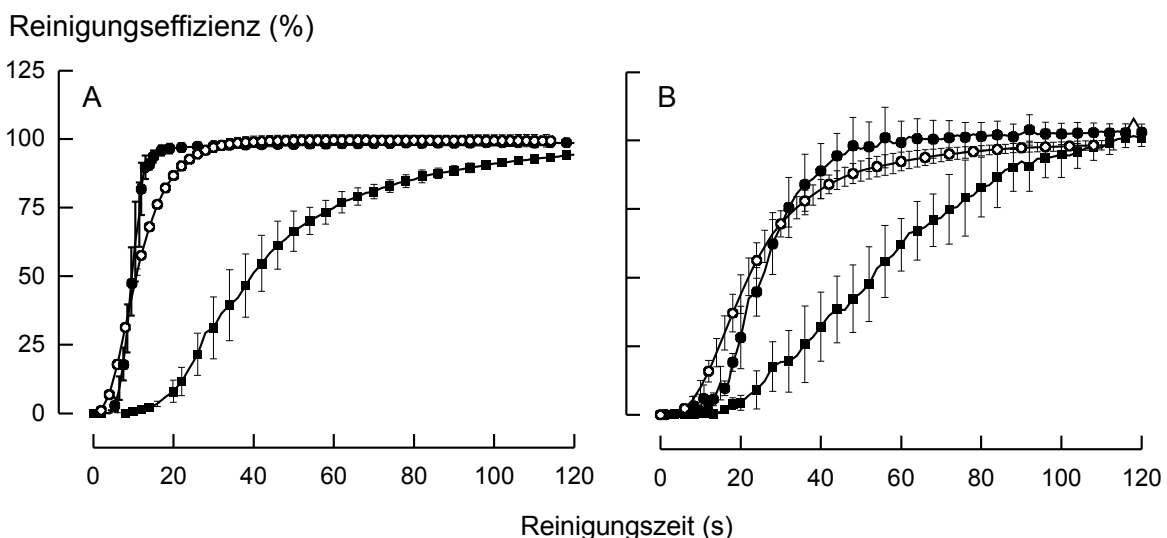


Abbildung 5.6: Reinigung angetrockneter Filme aus Molkenprotein (A) und Kartoffelquellstärke (B) von den Stahlplättchen im Durchlaufmodus (unausgefüllte Symbole, siehe Abb.4.7A) und im Umlaufmodus (gefüllte Symbole, siehe Abb. 4.7B). Verschmutzte Stahlplättchen wurden in der Fließzelle (gefüllte Kreise) oder im Vorratsbehälter (gefüllte Rechtecke) platziert.

Ein Vorteil der Messanordnung mit dem Schmutzträger im Vorratsbehälter ist ein niedriger Wasserverbrauch, Wandschubspannungen nahe null und ausgedehntere Messzeiten, die in Quellungsuntersuchungen nützlich sein können (Mercadé-Prieto and Chen, 2006). Eine ähnliche Rückführung der Reinigungsflüssigkeit wurde von Fickak et al. (2011) im Pilotmaßstab genutzt, um definierte Proteinschichten zu generieren oder abzutragen. Nach Hauser (2008) werden unter praktischen Bedingungen mechanische Reinigungseffekte durch die turbulente Strömung mit Wandschubspannungen von etwa 5 Pa induziert, die auf Effekten der Wandschubspannung in der laminaren Unterschicht basieren. Für diese Fälle tragen mechanische Effekte jedoch nicht so viel zur Schmutzentfernung bei wie chemische Effekte von Detergenzien, da aus Festigkeitsuntersuchungen bekannt ist, dass komplexe Materialablagerungen wie Stärke oder Tomatenpaste eine Scherfestigkeit von mindestens 10 Pa zeigen (Hauser, 2008). Die Bedeutung chemischer Effekte auf den Reinigungsfortschritt wurde durch Karlsson et al. (2001) illustriert, welche keine signifikanten Unterschiede im Reinigungsverhalten von β -Lactoglobulin bestimmten, wenn Fließraten entweder in der laminaren oder der turbulenten Bereich angewendet wurden.

5.2.2.2 Einfluss von Betriebsparametern

Die Auswirkung der Fließrate des Reinigungsfluides und der Fluidtemperatur auf den Abtrag von Molkenprotein und Kartoffelquellstärke wurden mittels Umlaufmesskonfiguration evaluiert. Abbildung 5.7A zeigt, dass der Anstieg der Fluidströmung von 54 auf 74 mL/min die maximale Reinigungsrate um etwa 73 % für Molkenprotein und um etwa 19 % für Kartoffelquellstärke erhöht. Die Wandschubspannung bei Fließraten von 54, 63 und 74 mL/min war 67, 78 und 92 mPa, dies korrespondiert mit Reynoldszahlen von 40, 48 und 56. In ähnlicher Weise erhöhen sich die Reinigungsraten um 37 % für Molkenprotein und etwa 100 % für Kartoffelquellstärke, wenn die Temperatur der Reinigungsflüssigkeit von 5 auf 40 °C erhöht wird (Abbildung 5.7B). Der Anstieg der Reinigungseffizienz bei höheren Fließraten und Fluidtemperaturen spiegelt sich in den berechneten Reinigungsprofilen wider: der quantitative Schmutzabtrag und die Reinigungseffizienz steigen über der Reinigungszeit schneller (Abbildung 5.7C, D).

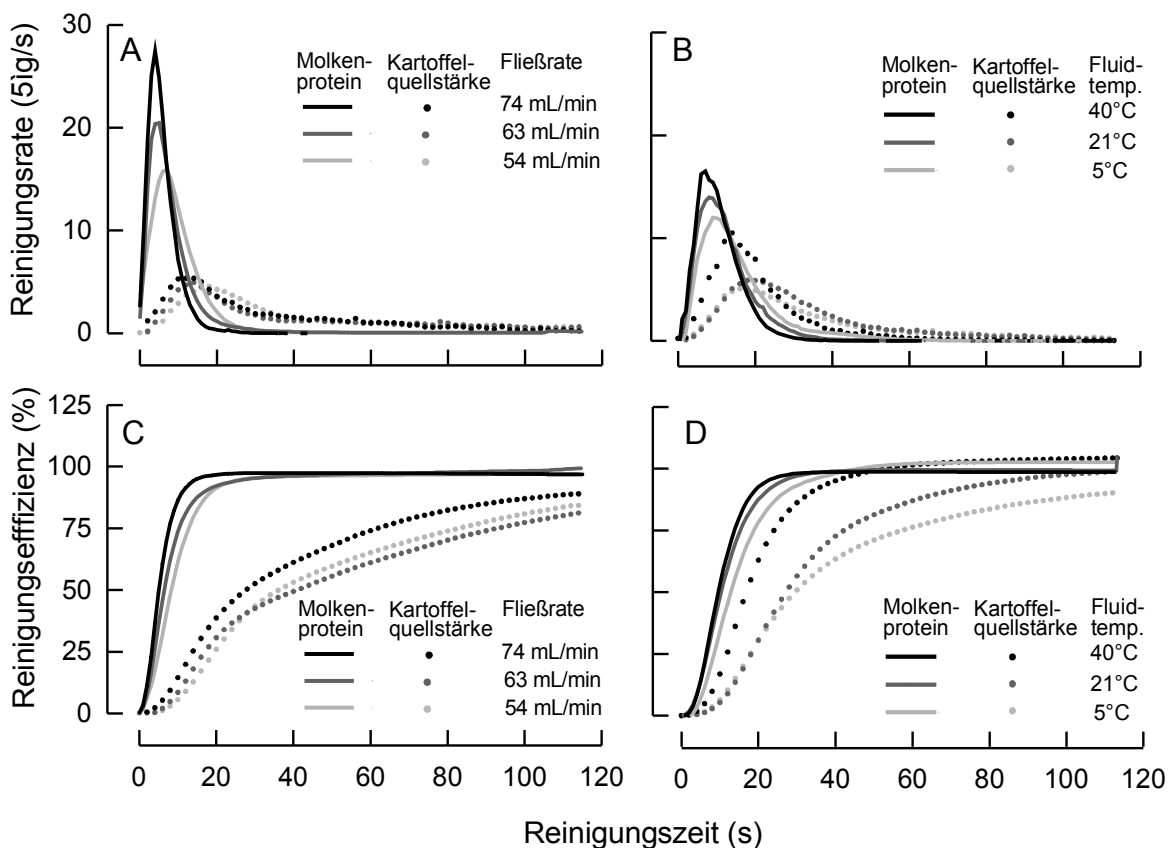


Abbildung 5.7: Einfluss von Fließrate und Fluidtemperatur (A, B) auf die Reinigungsrate und berechnete Reinigungseffizienz (C, D) in der Messkonfiguration im Durchlauf.

Ein sigmoidaler Verlauf von Reinigungsprofilen wurde auch unter turbulenten Strömungsbedingungen beobachtet (Bode et al., 2006; Dürr & Graßhoff, 1999). Je nach Ausführung produkt- und prozessspezifischer Parameter im Nassreinigungssystem variiert die Gesamtreinigungszeit im Maßstab vom Minuten bis Stunden (Boxler et al., 2013; Gilham et al., 1999; Xin et al., 2002a,b). So ermittelten Xin et al. (2002a,b) beispielsweise ebenfalls eine höhere Reinigungseffizienz bei ansteigender Temperatur und höheren Fließraten (von 1080 bis 5520 mL/min) für eine Gesamtreinigungszeit von mindestens 5 min unter Einsatz 0,5 %iger Natronlauge als Reinigungsfluid. Die Autoren nahmen an, dass das Auflösungsverhalten vom Diffusionskoeffizienten abhängt, wie durch die Stokes-Einstein Gleichung beschrieben. Jurado-Alameda et al. (2003) ermittelten mittels eines Labor-Fließsystems im Umlauf (Bath-Substrate-Flow-System) für unterschiedliche Fettsäureverschmutzungen, dass die Erhöhung der Temperatur von 40 auf 50 °C oder die Erhöhung der Fließrate von 36 auf 72 L/min die Reinigungseffizienz innerhalb von 2 min etwa verdoppelt. Mit deren patentiertem „Bath-Substrat-Flow“-Apparat ist bei akzeptablen Schwankungen (Variations-

koeffizienten unter 10 %) der Restschmutzmengen auch für Proteine und Stärke eine gute Differenzierung von Reinigungsergebnissen gesichert (Jurado-Alameda et al., 2014, 2015).

5.2.2.3 Vergleich der Detektionsmethoden

Zwei wichtige Aspekte der spektroskopischen Schmutzdetektion sind die Vielseitigkeit und Einfachheit. Sie kann für Polymere einer Vielzahl botanischer Quellen verwendet werden und erfordert kein spezielles Equipment außer einem Spektrophotometer. In Hinblick auf Reinigungsuntersuchungen mit modifizierten Rückständen mit pH 3, 6 und 9 wurde daher geprüft, ob die Reinigungseffizienzen der spektroskopischen Methode $E_{t=2\text{min}} (\%)$ den gravimetrisch ermittelten Effizienzwerten $E_{g,t=2\text{min}} (\%)$ entsprechen. Tabelle 5.3 zeigt für acht Verschmutzungen, dass die spektroskopisch ermittelten Effizienzwerte in guter Übereinstimmung mit den gravimetrischen Referenzwerten sind. Nur bei einem Vergleich wurde ein signifikanter Unterschied ($P < 0,05$) zwischen den Ergebnissen beobachtet. Die ermittelten Werte korrelieren sehr gut ($R = 0,98$) und die lineare Regressionsfunktion $E_{t=2\text{min}} (\%) = -0,23 \% + 1,01 E_{g,t=2\text{min}} (\%)$ zeigt deutlich die Zuverlässigkeit der spektroskopischen Methode. Darüber hinaus belegen die mittleren Variationskoeffizienten von 11,3 % (gravimetrisch) und 4,8 % (spektroskopische Bestimmung) die Genauigkeit der kontinuierlichen Fließzellenmethode und der jeweiligen Detektionsmethode.

Tabelle 5.3: Methodenvergleich zur Detektion der Reinigungseffizienz

Probe	Reinigungseffizienz nach 2 min (%) ^a	
	Spektroskopische Bestimmung	Gravimetrische Bestimmung
Molkenprotein pH 9	78,9 ^a ± 2,40	86,4 ^b ± 4,30
Molkenprotein pH 6	99,7 ^a ± 3,29	98,1 ^a ± 1,93
Molkenprotein pH 3	66,0 ^a ± 0,91	62,8 ^a ± 3,88
Sojaprotein pH 6	98,8 ^a ± 2,91	94,0 ^a ± 2,88
Kartoffelquellstärke pH 9	52,8 ^a ± 3,75	48,7 ^a ± 4,97
Kartoffelquellstärke pH 6	38,9 ^a ± 3,88	42,2 ^a ± 5,41
Kartoffelquellstärke pH 3	26,0 ^a ± 1,49	23,8 ^a ± 4,72
Wachsmastärke pH 6	4,1 ^a ± 1,47	4,5 ^a ± 1,43

^aMittelwert ± Standardabweichung aus (n=4) unabhängigen Wiederholungen. Mittelwerte in einer Zeile mit ungleichen Hochstellungen unterscheiden sich signifikant ($P < 0,05$; ungepaarter Zweistichproben t-Test)

Zudem wurde geprüft, inwiefern die Reinigung angetrockneter und partiell abgebauter nativer Maisstärke-Schmutzmatrices mit mittleren Molmassen kleiner 4000 g/mol (DE-Wert > 5) vom Schmutzträger im Fließzellensystem verfolgt

werden kann. Für diesen Zweck wurden die detektierten Restschmutzmengen der spektroskopischen Nachweismethode mit Lugolscher Lösung (Jod-Jodkali-Test) mit den Ergebnissen von zwei weiteren Nachweismethoden (Kohlenhydratbestimmung nach Dubois und Gravimetrie) verglichen. Abbildung 5.8 zeigt beispielhaft für partiell hydrolysierte Maisstärke die detektierte und berechnete Reinigungseffizienz der drei Nachweismethoden. Die detektierte Reinigungseffizienz steigt für alle Methoden mit zunehmendem Stärkeabbau an, da sich Maltodextrine besser von der Oberfläche ablösen. Der Jod-Jodkali-Test liefert für hydrolysierte Stärkerückstände mit mittleren DE-Werten von 5 und 14 jedoch signifikant niedrigere Werte. Im Vergleich zum Wiegen und Dubois zeigten sich auch geringere Effizienzwerte für hydrolysierte Rückstände aus nativer Kartoffel-, Weizen- und Wachsmaisstärke (Daten nicht dargestellt). Dies lässt darauf schließen, dass niedermolekulare Dextrine sich eher als größere Dextrine aus der partiell abgebauten Wachsmaisstärke-Schmutzmatrizes ablösen, da der Stärkeabbau in Lösung (ohne vorherige Antrocknung auf der Stahloberfläche) mittels Jod-Jodkali -Test in dem Konzentrationsbereich sensitiv verfolgt werden kann (Goesaert et al., 2010; Vogt & Hesse, 1992). Auch Schöler et al. (2009) ermittelten für unhydrolysierte Maistärkerückstände vergleichbare und gut reproduzierbare Ergebnisse mittels Wiegen und Iodfärbung.

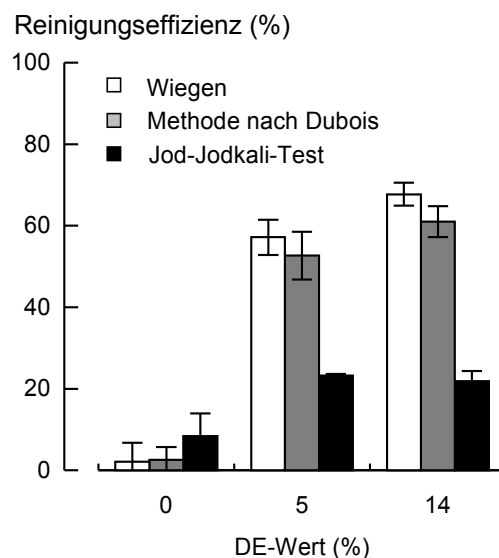


Abbildung 5.8: Reinigungseffizienz von partiell hydrolysierte und nativer Maisstärke, mittels drei Nachweismethoden detektiert.

In weiteren Reinigungsuntersuchungen mit hydrolysierten Stärkerückständen wurde daher die Reinigungseffizienz ausschließlich gravimetrisch bestimmt.

Zudem wurde festgestellt, dass der Abtrag von Stärke mittels Lugolscher Lösung nicht in Echtzeit in einem alkalischen Reinigungsmittel verfolgt werden kann. Nach Nylén et al. (1996) unterliegt elementares Iod in alkalischen wässrigen Fluiden (z.B. NaOH) einer speziellen Redoxreaktion (Disproportionierung), bei der Jod sowohl in eine höhere als auch in eine niedrigere Oxidationsstufe in Form von Iodid- und Iodationen übergeht ($3 \text{I}_2 + 6 \text{OH}^- \rightarrow 5 \text{I}^- + \text{IO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$). Nach Zusatz zu Stärkelösungen kann sich das Jod dann nicht mehr als Polyjodkette in den Windungen des Amylosemoleküls anordnen und einen blauen Farbkomplex bilden (Nylén et al., 1996). So basieren alle folgenden Reinigungsergebnisse auf der Jodfärbung, sofern Stärke nicht mit Diastase modifiziert oder abgereinigt wurden.

5.3 Vergleichende Untersuchungen zum Reinigungsverhalten

5.3.1 Einfluss der Säure- oder Alkalibehandlung

Abbildung 5.9 präsentiert das Strömungspotential von vier Polymeren bei 21°C, welches allgemein von pH 3 bis pH 9 abfällt. Molkenprotein und Sojaprotein zeigen wie in der Literatur beschrieben IEPs von etwa 4,6 und 5,1 (Itoh et al., 1995; Piorkowski & McClements., 2013). Mohammed et al. (2000) zeigten zudem, dass bei exzessiveren Temperaturbehandlungen > 105°C als in dieser Arbeit während der Trocknung angewendet, der IEP von Milchproteinen signifikant sinkt.

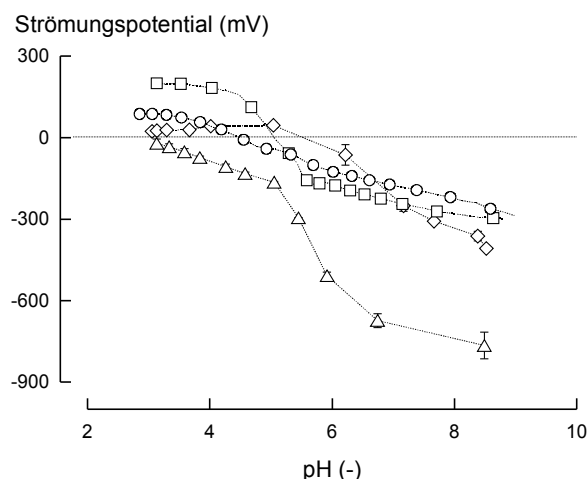


Abbildung 5.9: pH-Abhängigkeit des Strömungspotentials von Polymerschmutzlösungen. Molkenprotein (Kreise), Sojaprotein (Quadrate), Kartoffelquellstärke (Dreiecke), Wachsmaisstärke (Raute)

Die zwei Stärken weisen unter sauren Bedingungen (pH ~ 3) ein Strömungspotential nahe null auf. Für Kartoffelquellstärke bleibt das Potential über den gesamten pH-Bereich negativ, da die negativen Carboxylgruppen durch

Oxidation induziert sind (Kuakpetoon and Wang, 2008, Piorkowski & McClements, 2013). Wachmaisstärke zeigt einen IEP von $\sim 5,5$, was auf den Beitrag geladener Gruppen auf der Stärkekornoberfläche hinweist.

Abbildung 5.10 zeigt exemplarisch die spektroskopisch ermittelten Abtragsprofile bzw. Reinigungscharakteristika für Molkenproteinlösungen mit unterschiedlichen pH, welche auf den Stahlplättchen bei $55\text{ }^\circ\text{C}$ angetrocknet wurden. Die Profile zeigen, dass die Reinigungseffizienz sich nach 2 min einem Plateauwert annähert, der als charakteristischer Wert zum Vergleich der Modifizierungsbehandlung genutzt werden kann. Der Vergleich der spektroskopisch ermittelten Effizienzwerte nach 2 min mit den gravimetrisch ermittelten Werte (grau umrandete Punkte) bestätigt die gute Reproduzierbarkeit der spektroskopischen Nachweismethode. Abbildung 5.10 präsentiert auch die $E_{t=2\text{min}}$ für alle Polymere bei pH 3, 6 und 9 als eine Funktion ihrer Strömungspotentiale.

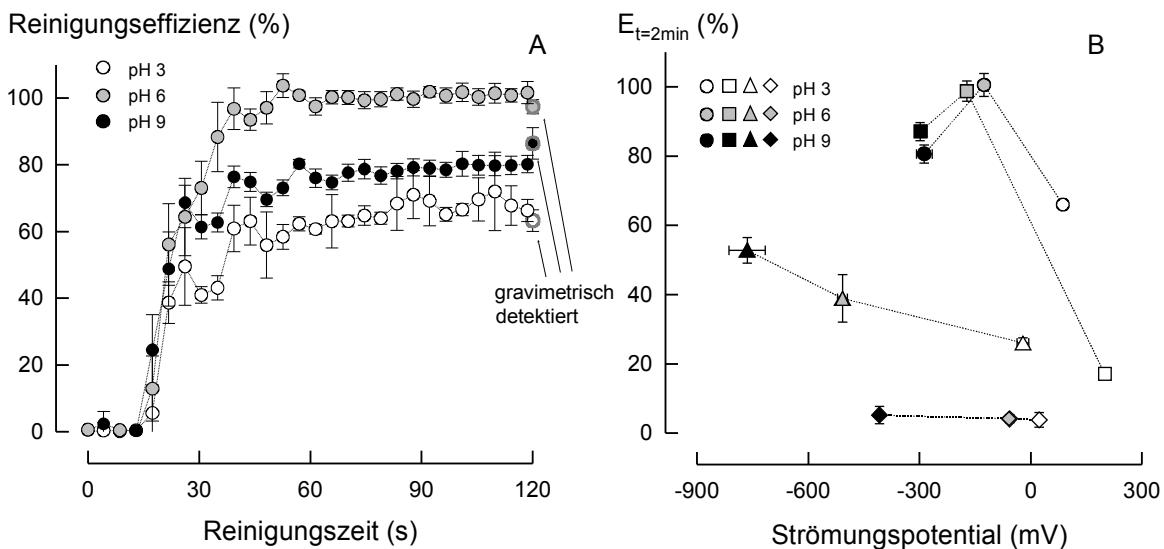


Abbildung 5.10: pH-Abhängigkeit von Molkenprotein-Reinigungsprofilen (A) und des Strömungspotentials und pH der Anschmutzung auf die Reinigungseffizienz $E_{t=2\text{min}}$ von Polymerschmutzlösungen, die bei $55\text{ }^\circ\text{C}$ angetrocknet wurden (B). Molkenprotein (Kreise), Sojaprotein (Quadrate), Kartoffelquellstärke (Dreiecke), Wachmaisstärke (Rauten)

Die Effizienzwerte $E_{t=2\text{min}}$ zeigen einen allgemeinen Trend zu höheren Werten, wenn der pH der Schmutzlösung höher war. Da der IEP von rostfreien Stahl sich in der sauren pH-Region befindet (Mauermann et al., 2011; Nassauer & Kessler, 1985), sind sowohl die Stärken als auch die Stahloberfläche bei basischem pH negativ geladen. Dies suggeriert, dass elektrostatische Abstoßungskräfte dominieren und die Bindungskräfte niedrig sind. Im sauren Milieu senkt eine reduzierte Ladung der Stärkekörner die Abstoßungskräfte und bewirkt eine niedrigere Reinigungseffizienz. Die Proteine weisen auch eine höhere

Reinigungseffizienz bei höherem pH auf. Der höchste Abtrag wurde jedoch betrachtet, wenn die Schmutzlösung neutral war (pH 6). Da die Abstoßungskräfte bei diesem pH vermindert sind, was einen kleineren adhäsiven Abtrag impliziert, suggeriert dies auch, dass kohäsives Abtragsverhalten oder andere Wechselwirkungsarten (z.B. Säure-Base Kräfte) dominieren. Für viele Polymere ist ein höheres Polymerpotential im sauren Bereich üblich (Von Rybinski, 2007), das den Polymerabtrag erhöht und die Stärke repulsiver elektrostatischer Kräfte zwischen Polymer und Oberfläche senkt. Takahashi & Fukusaki (2008) sowie Mauermann et al. (2012) legen auch nahe, dass eine bessere Reinigbarkeit von Metalloxidoberflächen aufgrund der geringen Bindungsstärke von Biopolymeren auf negativ geladenen Metalloberflächen entsprechend ihrer negativen Ladung unter alkalischen Bedingungen gegeben ist. Jonhed & Järnström (2003) berichten, dass die Bindungskraft von kationischer Stärke höher als von nativer Stärke ist, da die ionischen Wechselwirkungen stärker als einfache Wasserstoffbrücken sind. Nassauer & Kessler (1985) beurteilen die Auswirkung des Oberflächenpotentials von CrNi-Stahl auf die Haftung von adsorbiertem Molkenprotein über die verbleibende Restmenge nach dem Spülen. Höhere Oberflächenpotentiale der Stahloberflächen durch die Vorbehandlung mit oxidierenden Säuren führten danach zu einer verstärkten Adsorption der negativen Proteine. In einer Grundlagenstudie zur Ablösung fester Glaspartikel von Membranoberflächen beobachteten auch Elzo et al. (1996), dass ein abnehmender pH im sauren Bereich die adhäsiven Kräfte zwischen Partikeln erhöht.

5.3.2 Einfluss der Trocknungsbehandlung

Abbildung 5.11 zeigt den Einfluss der Temperatur von angetrockneten Schmutzlösungen mit pH 6 auf die LW Energie und Reinigungseffizienz. Der Temperaturanstieg von 55-90 °C erhöht signifikant (ungepaarter Zweistichproben t-Test; $P < 0,05$) die LW freie Oberflächenenergie der globulären Proteine, da sich hydrophobe Gruppen durch die Hitzeeinwirkung nach außen richten (Sava et al., 2005). Die LW freie Oberflächenenergie der Stärken wurde nicht beeinflusst, was auf einen ähnlich hydrophoben Charakter der Materialien nach der Trocknung hinweist (Jonhed et al. 2008; Liu et al. 2006). Die größten Unterschiede in der freien Oberflächenenergie wurden zwischen den Polymerarten beobachtet. Zum

Beispiel zeigte die Wachsmaisstärke die höchste γ^{LW} von etwa 40 mN/m. Die Energiewerte sind in Übereinstimmung mit der Literatur und ermöglichen einen zufriedenstellenden Vergleich der Eigenschaften der Polymeroberflächen (Cyras et al., 2008; Liu et al., 2006; Zhao & Liu, 2006). Lawton (1995) berechneten beispielsweise mit dem Ansatz nach Wu (Mauermann et al., 2009) die Oberflächenenergie unterschiedlich extrudierter Maisstärkefilme. Die Höhe der Energiewerte im Bereich von 31-40 mN/m korrespondiert mit der apolaren LW Komponente der freien Oberflächenenergie, welche in dieser Arbeit gemessen wurde.

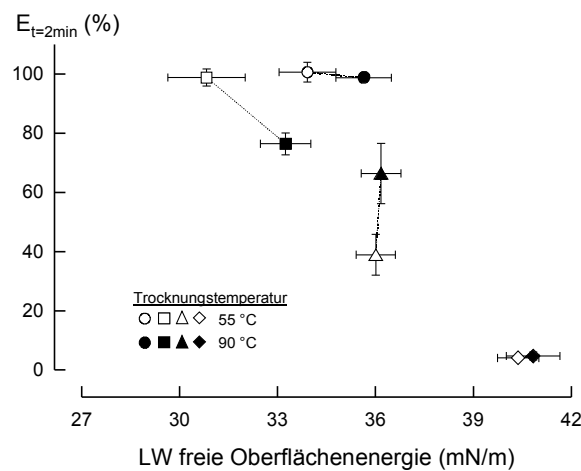


Abbildung 5.11: Einfluss der Lifshitz-van der Waals (LW) freien Oberflächenenergie des Polymers bei pH 6 auf die Reinigungseffizienz. Molkenprotein (Kreise), Sojaprotein (Quadrate), Kartoffelquellstärke (Dreiecke), Wachsmaisstärke (Raute)

Eine höhere Trocknungstemperatur von 90 °C senkt den Proteinabtrag und erhöht den Abtrag von Kartoffelquellstärke ohne erkennbare Korrelation zur LW freien Oberflächenenergie innerhalb der Polymerart. Hinsichtlich aller ermittelten Polymerdaten scheint es jedoch so, dass eine höhere γ^{LW} und damit höhere Adhäsionskräfte zu einer stärkeren Haftung der Polymerrückstände beitragen (der lineare Korrelationskoeffizient ist $R = -0,88$), sodass ihr Abtrag schwieriger wird. Unterschiede in der Beziehung zwischen der freien Oberflächenenergie und dem Proteinabtrag können von einem kohäsiven Abtragsverhalten oder spezifischen Kräften (elektrostatisch, Säure-Base Kräfte) resultieren, die attraktiven van der Waals Kräften entgegenwirken (Mauermann et al. 2012). Jonhed et al. (2008) berichtet, dass Stärkefilme, die bei 95°C für 30 min gebildet wurden, flexibel sind und ihre kohäsive und adhäsive Haftfestigkeit mit ansteigendem Wassergehalt abnimmt. Bobe et al. (2007) beobachteten einen ähnlichen Trend zwischen der

Reinigungseffizienz und der Oberflächenenergie für ein Partikelschmutzsystem bei Variation fester Oberflächenbeschichtungen. Die Oberflächenkräfte beeinflussen zudem die Polymerlöslichkeit (Van Oss, 1993), und es wurde ermittelt, dass eine intensive hitzeinduzierte Modifizierungsbehandlung die Proteinlöslichkeit senkt und die Stärkelöslichkeit erhöht (Sava et al., 2005).

5.3.3 Einfluss der Hitzebehandlung

Tabelle 5.4 präsentiert die thermischen DSC Transitionsparameter und die Reinigungseffizienz bei 2 min der Schmutzrückstände, die aus unterschiedlich erhitzten Schmutzlösungen hergestellt wurden. Für Molkenprotein, Kartoffelquell- und Wachsmaisstärke zeigt sich, dass die kurze Vorerhitzung von 2 min die Umwandlungsenthalpie senkt, jedoch nicht die Reinigungseffizienz beeinflusst ($P > 0.05$). Das Verhältnis der Enthalpieänderung von unbehandelten zu vorerhitzten Proben ist ein Maß für den Grad struktureller Modifizierung, der durch die hitzeinduzierte Denaturierung oder Verkleisterung verursacht wurde. Kein Transitionspeak und keine Entfaltungstemperatur wurde für Sojaprotein in den Thermogrammen von unerhitzten und vorerhitzten Rückständen detektiert, was auf eine intensive thermische Behandlung während der Pulverherstellung hindeutet.

Tabelle 5.4: Einfluss der Vorerhitzung von Schmutzlösungen auf die thermischen Eigenschaften und die Reinigungseffizienz $E_{t=2\text{min}}$ der Polymerrückstände

Polymer- quelle	unerhitzt, 21°C			vorerhitzt, 82 °C, 2 min		
	Peak- temperatur, T_p (°C)	Enthalpie, ΔH (J g ⁻¹) ¹	$E_{t=2\text{min}}$ (%) ²	Peak- temperature, T_p (°C)	Enthalpie, ΔH (J g ⁻¹) ¹	$E_{t=2\text{min}}$ (%) ²
Molkenprotein	76,1 ± 0,1	6,9 ± 0,1	99,3 ± 3,3	nd	0	98,7 ± 1,1
Sojaprotein	nd	nd	98,8 ± 2,9	nd	0	99,8 ± 4,9
Kartoffelquellstärke	63,6 ± 0,2	13,3 ± 0,1	38,9 ± 6,9	64,2 ± 0,2	1,2 ± 0,1	44,4 ± 1,5
Maisstärke	73,3 ± 0,3	12,9 ± 0,2	4,1 ± 0,3	nd	0	6,2 ± 0,5

¹Mittelwert ± halbe Abweichung aus Doppelbestimmung. nd: nicht detektierbar

²Mittelwert ± Standardabweichung aus (n=4) Bestimmungen. Mittelwerte in einer Zeile mit ungleichen Hochzahlen unterscheiden sich signifikant ($P < 0,05$; ungepaarter Zweistichproben t-Test)

Die Peaktemperaturen der Transitionspeaks von Molkenprotein, Kartoffelquell- und Wachsmaisstärke spiegeln deren Konformationsstabilität wieder und sind in Übereinstimmung mit der Literatur (Ratnayake et al., 2009; Santos et al., 2006). Besonders die Verkleisterungstemperatur kann entscheidend für spezifische

Reinigungsmaßnahmen sein, da intragranuläre Bindungskräfte von Stärken geschwächt werden und die Solubilisierung von Stärkekornbestandteilen ermöglichen (Lopez et al., 2010). Die Reinigungsergebnisse indizieren, dass die Konformationsänderungen der Polymere auf der festen Oberfläche wesentlich von der Polymerkonformation in der Suspension abhängen und bei einer kurzen Vorerhitzung von 2 min einen geringen Effekt zum Reinigungsverhalten beitragen. Zudem berichten weitere Reinigungsstudien, in denen Dreikomponentensysteme mit Polymer, Reinigungsfluid und berührender Stahloberfläche mit definierter Rauheit von 0,2 - 1,8 μm angewandt wurden, nicht über signifikante Effekte durch die Oberflächenstrukturveränderung von Lebensmittelpolymeren (Gerhards & Schmid, 2013; Mauermann et al., 2012; Saikhwan et al., 2006).

Bei höherer thermischer Belastung lassen sich strukturelle Umlagerungen durch die Bildung von Proteinoligomeren mit Hilfe der SDS-Page verfolgen. Das Elektropherogramm in Abbildung 5.12A zeigt die thermisch induzierte Verknüpfung der Molkenproteinmonomere bis zu einer Erhitzungszeit von 60 min. Um den prozentualen Anteil an Molkenproteinmonomeren zu bestimmen, wurde nach densitometrischer Auswertung die Farbintensität der α -La und β -Lg Banden auf 100 % gesetzt und alle anderen Banden darauf bezogen.

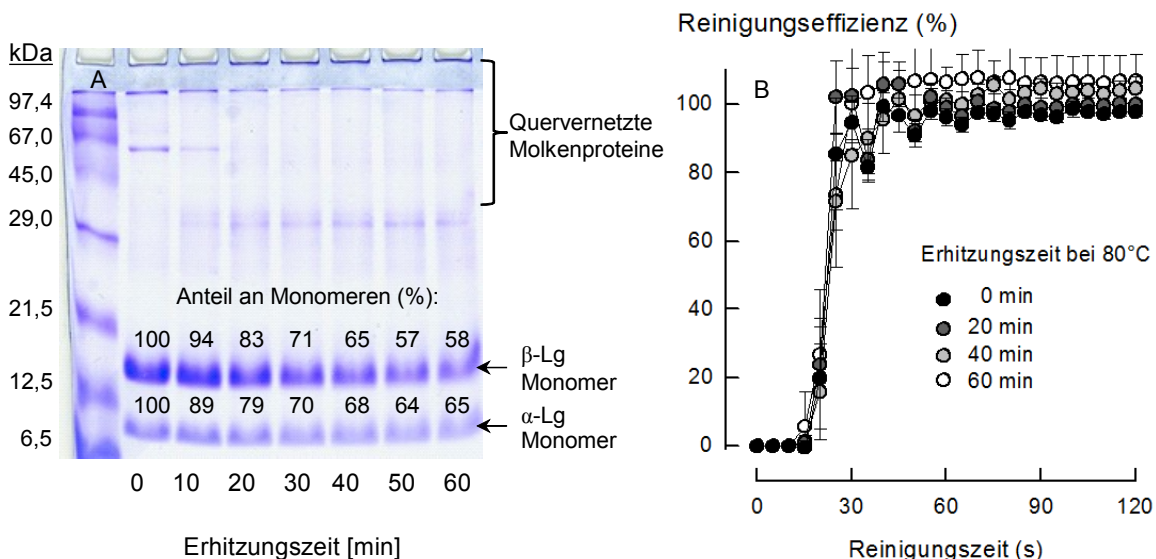


Abbildung 5.12: (A) Elektrophoretische Auftrennung unterschiedlich lang erhitzter (80 °C) 1 %iger Schmutzlösungen aus Molkenprotein und (B) Reinigungsprofile von unterschiedlich lang erhitzten Molkenproteinschmutzlösungen, die bei 55 °C angetrocknet wurden

Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Erhitzungszeit die Monomere α -La und β -Lg mit etwa gleicher Affinität und Geschwindigkeit verknüpft werden. Es bilden

sich große Proteinagglomerate, die ab einer Molekülmasse von etwa 120 kDa nicht mehr in das Gel eindringen können. So waren nach einer Erhitzungszeit von 40 min mit einem monomeren Anteil von 65 und 68 % für β -Lg und α -La etwa ein Drittel beider Molkenproteinmonomere oligomerisiert. Zúñiga et al. (2010) zeigten mittels SDS-Page für Dispersionen aus β -Lactoglobulin, dass die Hitzebehandlung bei 80 °C höhermolekulare Aggregate über Disulfidbindungen generiert. Für eine höhere Proteinkonzentration von 5 % wurde dabei ein Drittel der β -Lg Monomere in 5 min schneller vernetzt. Die Reinigungsprofile unterschiedlich lang erhitzter Molkenproteinschmutzlösungen, die bei 55 °C angetrocknet wurden, zeigen keine signifikanten Effekte auf die Reinigungseffizienz (Abbildung 5.12B). Zudem wurde ermittelt, dass eine Lagerung dieser Molkenproteinfilme für 3 Tage den Abtrag nicht beeinflusst. Auch Xin et al. (2002a) berichten, dass größere Moleküle während hitzeinduzierten Aggregationsprozessen generiert werden und eine Reduzierung der Molekülgröße von Rückständen nützlich für die weitere Reinigung sein kann, da bei einer kleineren Proteinfragmentgröße der Diffusionskoeffizient und die Löslichkeit erhöht werden. Neben Disulfidbindungen können jedoch, abhängig von pH und Temperatur, auch nichtkovalente Wechselwirkungen bei der Aggregation beteiligt sein und zu größeren Aggregaten führen (Itoh et al., 1995; Zúñiga et al., 2010), sodass die Bestätigung der Annahme die direkte Messung von Partikelgrößen erfordert.

5.3.4 Einfluss der Enzymbehandlung

5.3.4.1 Stärken

Der Hydrolysegrad nach Inkubation mit Diastase α -Amylase wurde für verschiedene verkleisterte Stärkearten mittels Messung des Dextrose-Äquivalentes (DE-Wertes) bis zu einer Inkubationsdauer von 1 h bestimmt, wobei der DE-Wert von Stärke 0 und von Glucose 100 beträgt. Wie in Abbildung 5.13A zu sehen, steigt für alle Stärkearten mit zunehmender Inkubationsdauer der DE-Wert, wobei nach 1 h Wachsmaisstärke (29 %) vor Maisstärke (25%), Weizen (24 %) und Kartoffelstärke (7 %) am stärksten abgebaut war. Auch Schariffa et al. (2009) und Uthumporn et al. (2010) zeigten für verschiedene Stärketypen, dass mit fortschreitenden Stärkeabbau der DE-Wert ansteigt; die publizierten DE-Werte unterscheiden sich entsprechend der Methode, dem Stärketyp, der

Enzymdosierung und der Stärkekonzentration. Der starke Anstieg von Wachmaisstärke im Vergleich zu Maisstärke kann auf den höheren Gehalt an Amylopektin zurückgeführt werden, da die hydrolytische Aktivität einer Vielzahl von α -Amylasen (einschließlich von α -Amylase aus *Apergillus oryzae*) etwa doppelt so hoch gegenüber Amylopektin als gegenüber Amylose ist (Tanaka & Hoshino, 1999). α -Amylase attackiert nicht kristalline Regionen im Stärkemolekül. Besonders der kristalline B-Typ Charakter bei Kartoffelstärke wird für reduzierte Hydrolyseraten mit α -Amylase verantwortlich gemacht (Tahir et al., 2010).

Um den Stärkeabbau zudem in Echtzeit zu verfolgen, wurde das Drehmoment 1 %iger Stärkekleister nach Enzymzugabe im Rheometer gemessen. Abbildung 5.13B stellt die zeitliche Änderung des Drehmoments dar, welches als Maß für die Viskosität der Stärkelösung dient. Es ist zu sehen, dass die Drehmomentwerte für alle Stärkelösungen mit zunehmender Inkubationsdauer größer 5 min sinken, da niedermolekulare Materialien (Glucose, Maltose und Dextrine) gebildet werden.

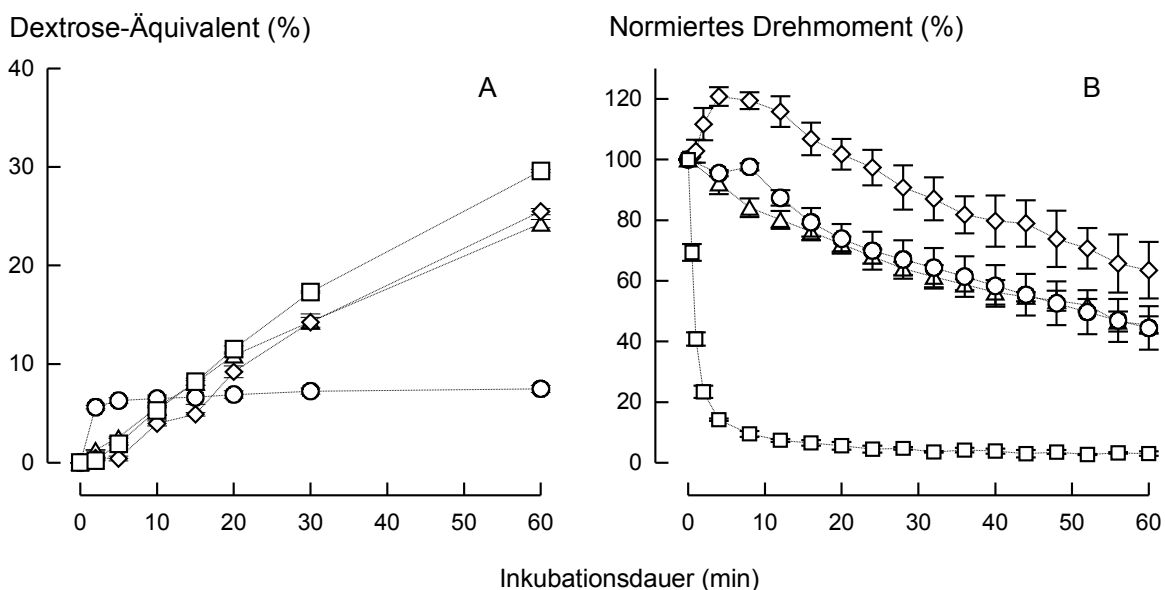


Abbildung 5.13: Hydrolyseprofile von enzymbehandelten Stärkelösungen bei 25°C bestimmt durch DE-Wert (A) und Drehmomentenmessung (B). Wachmaisstärke (Quadrate); Maisstärke (Rauten); Kartoffel (Kreise); Weizen (Dreiecke)

Sorba & Sopade (2013) zeigen auch einen Abfall der Viskosität von Wachmaisstärke- und Kartoffelstärke während der Hydrolyse durch α -Amylase für Konzentrationen von 3-20 %. Sie führen die reduzierte Abbaubarkeit von Kartoffelstärke auf die starke Elektrolytabhängigkeit mit zahlreichen Phosphatgruppen als ionenaustauschfähige Gruppierungen und die B-Typ Kristallinität zurück. Nach Tegge (2004) ist Kartoffelstärke „als natürlicher

Vertreter“ der Gruppe phosphatmodifizierter Stärken anzusehen. Dokic et al. (1998) berichten zudem für verdünnte Dextrinlösungen (0,02-1 %) aus Maistärke, dass die Viskosität linear mit ansteigendem DE-Wert fällt. Der Anstieg der Drehmoments von Maistärke innerhalb der ersten 15 min kann bei der Hydrolyse möglicherweise auf die Entstehung baumelnder Ketten der amorphen Amylose-Fragmente in Spiralform bedingt sein. Nach Leloup et al. (1992) sind diese Fragmente für das hydrodynamische Verhalten verantwortlich. Hernández-Jaimes et al. (2014) berichten zudem, dass während der Hydrolyse Bruchstücke freigesetzt werden, die sich für kurze Zeit zu größeren Aggregaten anordnen können.

Die Löslichkeit von Stärke ist eine wichtige Eigenschaft der Verschmutzung, die weitgehende Rückschlüsse auf das Reinigungsverhalten ermöglicht und mit anderen Eigenschaften (Viskosität, Grenzflächenspannung, Molekülgröße) korrelieren kann (Blennow et al., 2001; Emengo et al., 2002; Jurado-Alameda et al., 2011). Den Einfluss des Stärkeabbaus auf die Stärkelöslichkeit der vier 1 %igen Stärkeschmutzlösungen präsentiert Abbildung 4.14A. Die Löslichkeit aller hydrolysierten Getreidestärken steigt signifikant über 59 %, während sich die Löslichkeit von Kartoffelstärke mit steigendem DE-Wert bis 6,6 nicht signifikant erhöht. Die Löslichkeit aller unhydrolysierten Stärken war kleiner und schwankte zwischen 10 % und 56 %. Die Löslichkeit hängt mit der Größenordnung der Wechselwirkungen zwischen Stärkeketten zusammen, wobei die Veränderung der Löslichkeit von Hydrolysaten derselben Stärkequelle nicht nur durch die Kettenlänge beeinflusst wird, sondern auch durch Molmassenverteilung, Amylosegehalt und Verzweigungsgrad (Lopez et al., 2010; Uthumporn et al., (2010). Mukerjea et al. (2007) bestimmten die maximale Wasserlöslichkeit für mehrere Stärken mittels drei verschiedener Löslichkeitsmethoden und ermittelten, dass je nach Stärkeart die Löslichkeit in der Reihenfolge Kartoffelstärke > Wachsmaisstärke > Maistärke > Weizenstärke abnahm. Die höchste Löslichkeit für Kartoffelstärke von 92 % wurde danach auf die intensivere Hitzebehandlung (30 min, 121 °C) zurückgeführt. Leach et al. (1959) berichten, dass sich besonders der physikalische Charakter von Kartoffelstärke radikal durch Erhitzung für ausgedehnte Zeiten ändern kann, sodass bei Erhitzung von Stärken gerade oberhalb der Verkleisterungstemperatur Kartoffelstärke weniger löslich als

Getreidestärken ist. Zudem kann die beträchtliche Menge an Phosphat während der Verkleisterung zur Vernetzung von Molekülen beitragen und damit die Löslichkeit erheblich reduzieren (Blennow et al., 2001).

Der Stärkeabbau kann auch die Grenzflächenspannung und die Wechselwirkungen von Wassermolekülen mit den hydrophilen Gruppen der Stärke sowie deren Adhäsion auf Feststoffoberflächen beeinflussen (Adhikari et al., 2007). Abbildung 5.14B zeigt die Oberflächenspannungswerte für unterschiedlich hydrolysierte 1 %ige Stärkeschmutzlösungen. Wie man sehen kann, sinkt die Oberflächenspannung der Getreidestärken mit zunehmender Inkubationsdauer im Bereich von 70-60 mN/m. Die Lösungen der 1 %igen Kartoffelstärke sinken hingegen in einem höheren Bereich von 76-72 mN/m, wobei diese höher im Vergleich zu Reinstwasser (72,52 mN/m) sind. Die Absenkung der Oberflächenspannung ist durch die Anreicherung von Molekülen an Luft/Wasser-Grenzfläche bedingt (Jurado-Alameda et al., 2011) und indiziert, dass kleinere Maltodextrine grenzflächenaktiver sind.

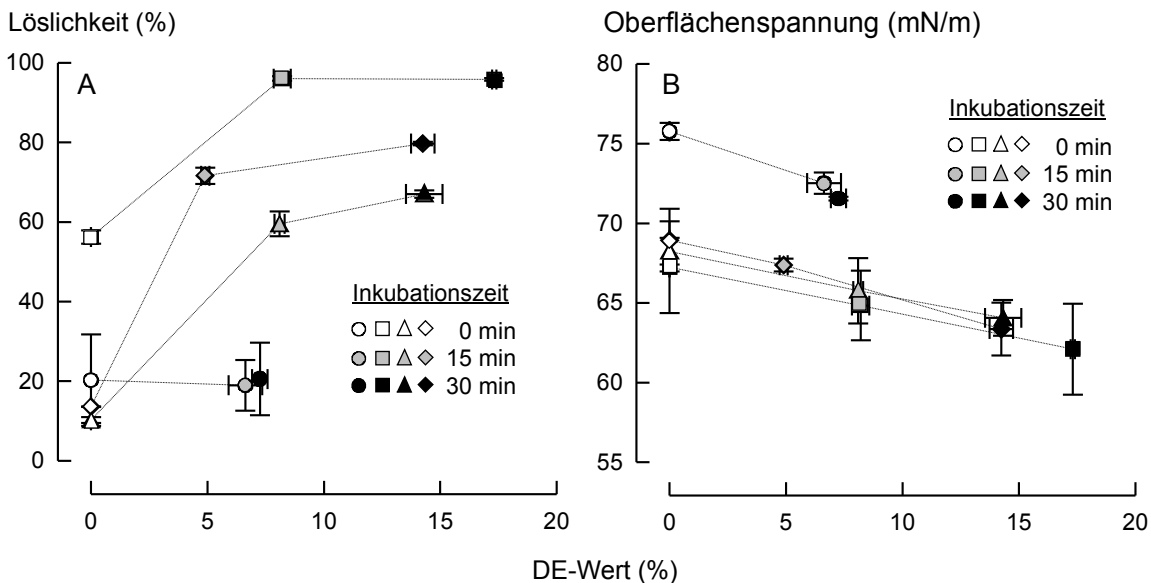


Abbildung 5.14: Einfluss des DE-Wertes auf die Löslichkeit (A) und Oberflächenspannung (B) partiell hydrolysierter Stärken. Wachsmaisstärke (Quadrate); Maisstärke (Rauten); Kartoffel (Kreise); Weizen (Dreiecke)

Die Annahme wird durch Prochaska et al. (2007) bestätigt, welche eine signifikante Reduzierung der Oberflächenspannung für chemisch modifizierte Stärken ermittelten. Native Stärken senken die Oberflächenspannung von Reinstwasser nicht oder nur geringfügig (Rodríguez et al., 2006), sodass das Benetzungsverhalten und die Haftung nicht verbessert werden. Die hohen

Oberflächenspannungswerte für die 1 %ige Kartoffelstärkelösung oberhalb von 72 mN/m lassen sich theoretisch durch längere Messzeiten senken, da nach Machiste & Buckton (1996) die Moleküle bei höher viskosen Lösungen langsamer zur Oberfläche diffundieren, sodass sich das Diffusionsgleichgewicht an der Wilhelmyplatte später einstellt. Bei verlängerten Messzeiten würde jedoch auch der Messfehler durch den Einfluss von Verdunstungserscheinungen und der Antrocknung der benetzenden Flüssigkeit zunehmen.

Die Reinigungsergebnisse der vier partiell hydrolysierten Stärkelösungen, die bei 55 °C auf dem Schmutzträger angetrocknet und 2 min gereinigt wurden, zeigt Abbildung 5.15A. Für alle Stärkerückstände zeigt sich, dass die gravimetrisch ermittelte Reinigungseffizienz mit steigendem DE-Wert zunimmt. Der höchste Abtrag wurde für hydrolysierte Wachsmaisrückstände ($E_{g,t=2\text{min}} > 97\%$) erreicht, während Kartoffelstärkerückstände maximal zu 16 % abgetragen wurden. Zwischen den Rückständen aus 30 min inkubierten Weizen- und Maisstärkelösungen konnte kein signifikanter Unterschied in der Reinigungseffizienz ($E_{g,t=2\text{min}} = 66\%$) beobachtet werden. Weizen- und Maisstärke sind von den vier Stärken zudem hinsichtlich ihrer Löslichkeit, dem rheologischen Verhalten und dem DE-Wert am ähnlichsten. Dies legt nahe, dass sich die Reinigungsergebnisse aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften erklären lassen. In Anbetracht dessen, dass Amylose linear aufgebaut ist und starke Filme ausbildet, während Amylopektin mit verzweigter Struktur eher schwache Filme ausbildet, ist nach Emengo et al. (2002) davon auszugehen, dass maßgeblich Amylose für die adhäsive Wirkung verantwortlich und damit Wachsmaisstärke auch leichter entfernbar ist. Je höher die Reinigungseffizienz, desto schwächer werden die Bindungen innerhalb des Stärkerückstandes, sie reagieren damit stärker auf die thermische, chemische und mechanische Beanspruchung des Reinigungsfluids. Emengo et al. (2002) untersuchten zudem die Haftfestigkeit von kohlenhydratbasierten Klebstoffen aus Kartoffel- und Maisstärke und ermittelten, dass abhängig von der Intensität der Modifizierung durch Hitze die Haftfestigkeit bei mittleren Molmassen kleiner als $2,3 \times 10^6$ g/mol sinkt. Sie schreiben diesen Effekt der Abnahme der Molekülgröße der glycosidischen Stärkeketten zu, wobei die Haftung an festen Oberflächen für Kartoffelstärke im Vergleich zu Maisstärke ebenfalls höher war. Linderer & Wildbrett (1993) beurteilten den Spülerfolg verschiedener Stärkearten von Glasoberflächen in Geschirrspülmaschinen und

schreiben das ähnliche Reinigungsverhalten von Weizen- und Maisstärke auch ihren ähnlichen physikochemischen Eigenschaften zu. Trägt man die Effizienzwerte $E_{g,t=2\text{min}} (\%)$ aller partiell hydrolysierten Rückstände gegenüber ihren Löslichkeitsdaten auf, zeigt sich für die Getreidestärken mit steigendem DE-Wert, dass die Reinigungseffizienz und die Löslichkeit in ähnlicher Weise signifikant steigen (Abbildung 5.15B).

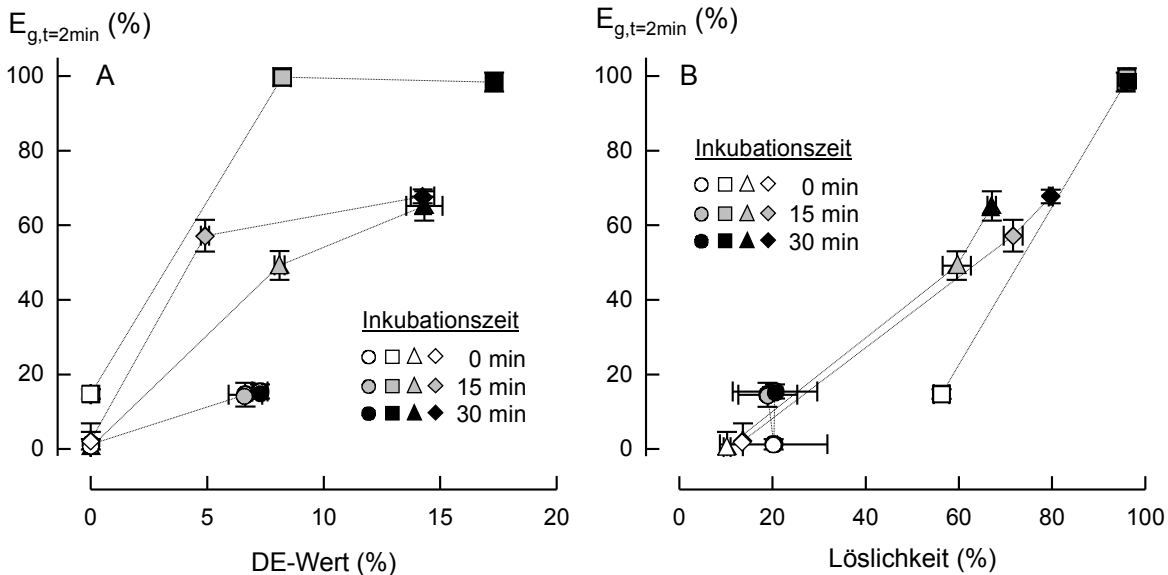


Abbildung 5.15: Reinigungseffizienz $E_{t=2\text{min}}$ partiell hydrolysierter und angetrockneter 1 %iger Stärkenlösungen in Abhängigkeit des DE-Wertes (A) und der Löslichkeit (B). Wachsmaisstärke (Quadrate); Maisstärke (Rauten); Kartoffel (Kreise); Weizen (Dreiecke)

Nur für Kartoffelstärke konnte für die zwei Stufen des Stärkeabbaus keine signifikante Steigerung der Löslichkeit beobachtet werden, da möglicherweise eine bessere Beständigkeit bei unzureichender Quellzeit durch die stärkere Elektrolyt-abhängigkeit gegeben ist. Zudem fällt auf, dass mit zunehmender Inkubationszeit die Steigerung der Reinigungseffizienz für Wachsmais, Mais und Kartoffel etwas größer ist als die Löslichkeitsteigerung ($\Delta E_{g,t=2\text{min}} > \Delta \text{Löslichkeit}$), während sich für Maisstärke die prozentuale Zunahme der Löslichkeit und Reinigungseffizienz nicht signifikant unterscheidet. Die Ähnlichkeit zwischen den Reinigungs- und Löslichkeitsdaten indiziert, dass der Stärkeabtrag maßgeblich auf diffusiven Transporteffekten beruht und die Scherwirkung der Fluidströmung nur begrenzt zur Steigerung der Reinigungseffizienz beiträgt.

5.3.4.2 Proteine

Die enzymatische Verknüpfung von Molkenproteinen durch Transglutaminase (mTGase) wurde wie bei der hitzeinduzierten Molkenproteinvernetzung unter

Punkt 5.3.3 mittels SDS-Page verfolgt. Zudem wurde Säurecasein als Modellschmutzprotein verwendet, da es mit seiner offenen, monomeren Molekülstruktur uneingeschränkten Zugang für mTGase zu Glutamin und/oder Lysingruppen bietet und nicht wie globuläres Molken- oder Sojaprotein zuvor mit einem reduzierenden Agens (10 mM DTT) zur Erhöhung der Enzymzugänglichkeit behandelt werden muss. Die Elektropherogramme für Molkenprotein und Casein in Abbildung 5.16 zeigen, dass mit zunehmender Inkubationszeit die Intensität der Oligomerbanden auf Kosten der Monomerbanden zunimmt, wobei weniger als 40 % der Monomere für Molkenprotein nach 4 h und Casein nach 1 h densitometrisch ermittelt wurden. Die Ergebnisse stimmen mit Truong et al. (2004) und Jaros et al. (2010) überein, welche auch für steigende Inkubationszeiten mit mTGase die Bildung höhermolekularer Polymere durch Vernetzung zwischen Molkenproteinen oder Caseinen elektrophoretisch beobachten. Die Reinigung der enzymatisch vernetzten und angetrockneten Proteinschmutzlösungen ergab für alle Proben gleich hohe Effizienzwerte im Bereich von $99 \pm 4\%$ nach einer Reinigungszeit von 2 min. Wie bei den thermisch vernetzten Proteinen in Abbildung 5.12B wurde der Proteinabtrag auch nicht durch höhere Lagerzeiten der enzymatisch vernetzten Proteinfilme bis zu 3 Tagen reduziert.

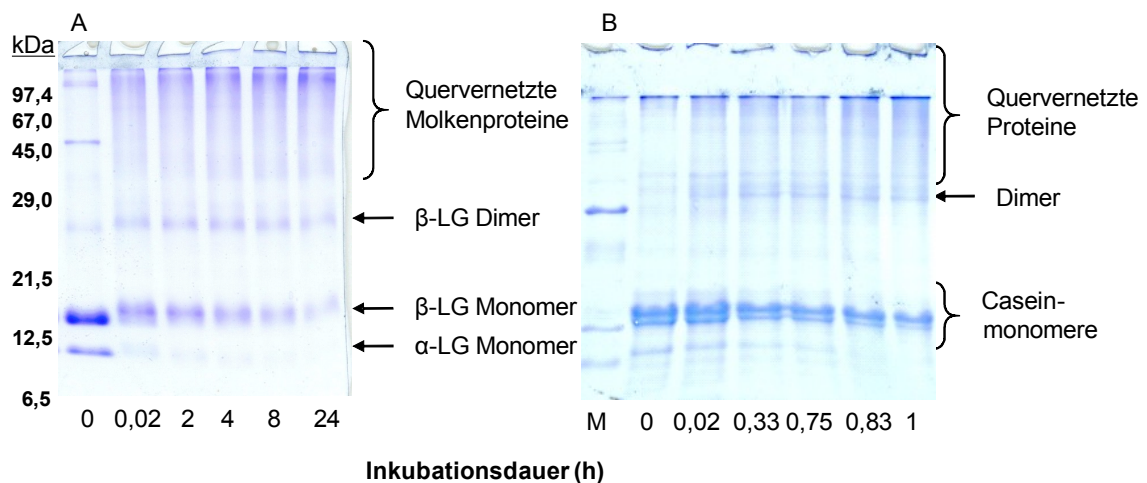


Abbildung 5.16: Elektropherogramme von mit mTGase inkubierter 1 %iger Molkenproteinlösung (A) und Caseinlösung (B) für unterschiedliche Inkubationszeiten

Mercadé-Prieto & Chen (2006) berichten, dass die Auflösungszeit von Molkenproteingelen aus 16 %igen Modellschmutzlösungen durch die Anzahl von kovalenten Bindungen kontrolliert wird. Dies lässt vermuten, dass höhere mittlere Proteinmolemassen von etwa 100 kDa in kohäsiven Schmutzfilmen das

Transportverhalten unwesentlich behindern, wenn diese nicht in Form höher konzentrierter, viskoser oder verzweigter gelartiger Form vorliegen.

5.4 Bewertung der Ergebnisse für industrielle Reinigung

5.4.1 Applikation: Enzymreiniger

Da die Eigenschaften der Ablagerungen bestimmen, welches Reinigungsfluid für Reinigungsmaßnahmen genutzt werden sollte, wurde aufbauend auf den Reinigungsuntersuchungen mit Wasser das Potential eines amylolytischen Enzymes Diastase als Reinigungsmittel geprüft. Um den Einfluss der Diastasemenge auf den Reinigungserfolg bei 25 °C zu ermitteln, wurde zuerst die Enzymkonzentration des Reinigers variiert (Abbildung 5.17A). Es zeigt sich, dass höhere Reinigerkonzentrationen bis 5 g/L nach Anwendung von 2 min den Abtrag für Rückstände aus Maisstärke bzw. Maisdextrinen bei etwa 4 % bzw. 50 % gegenüber Wasser nicht signifikant verändern. Daher wurde nachfolgend die Reinigungsdauer verlängert. Abbildung 5.17B zeigt, dass mit zunehmender Reinigungszeit bis 60 min die Reinigungseffizienz bis auf 14,2 % ansteigt.

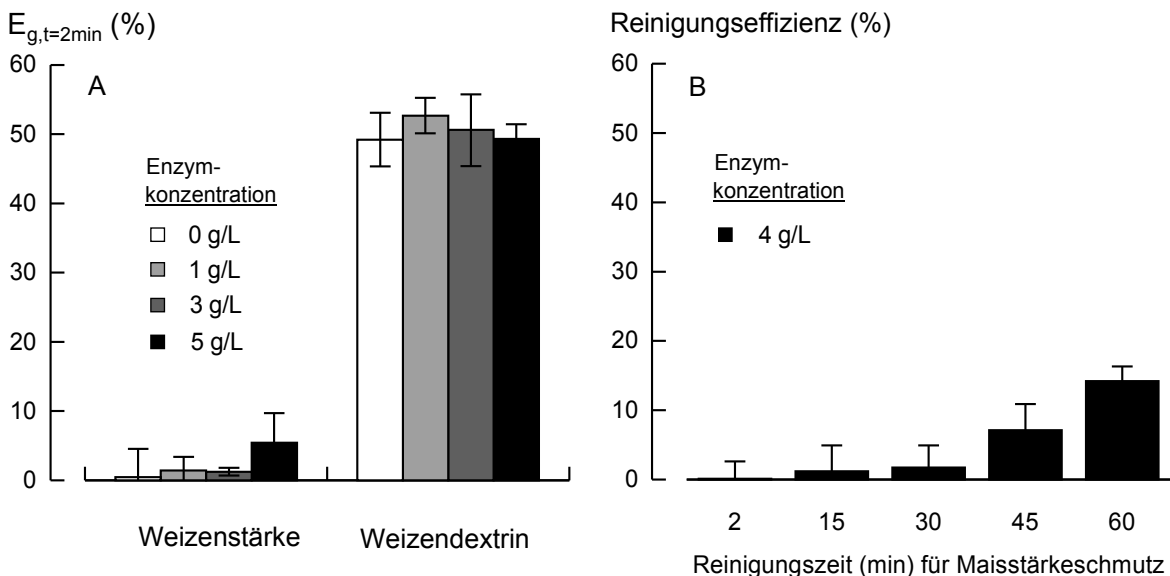


Abbildung 5.17: Reinigungseffizienzen $E_{t=2\text{min}}$ (%) von Stärkerückständen und 15 min hydrolysierten Dextrinrückständen nach Anwendung von Diastaselösungen unterschiedlicher Konzentration (A) und Reinigungszeit (B)

Untersuchungen zum maschinellen Geschirrspülen von Linderer et al. (1995) mit einem enzymhaltigen Reiniger ergaben keine signifikante Verbesserung der Reinigungswirkung bei Variation der Konzentration von 4 auf 5 g/L im Hauptspülgang bei Temperaturen von 47, 57, bzw. 67 °C, wobei Parallelversuche

mit einem hochalkalischen DIN (44990)-Reiniger stets geringere Abtragsmengen erzielten. Sie berichten zudem, dass sich Stärkereste beim Einsatz enzymhaltiger Reinigungslösung kontinuierlich ablösen und sich die Abtragsergebnisse in Abhängigkeit von der Spüldauer mittels einer Potenzfunktion beschreiben lassen. In Reinigungsversuchen mit Wasser erhöhte eine längere Spüldauer von 60 min den Abtrag nur für Rückstände aus Kartoffel- bzw. Wachsmaisstärke um 14,4 % bzw. 17,9 % sowie aus Kartoffeldextrinrückständen (DE-Wert von 6,6) um 72,6 % signifikant. Weitere Stärke- und Dextrinrückstände aus Mais oder Weizen wurden mit Wasser nach 60 min nicht besser entfernt (Daten nicht dargestellt). Die Ergebnisse bestätigen Fryer und Asteriadou (2009), nach denen kohäsive Schmutzschichten mit kaltem Wasser allein nur mäßig abgespült werden, da maßgeblich schwache physikalische Bindungen überwunden werden. Für Haferflockenschmutzungen wiesen Keidel et al. (2005) einen wirksamen Reinigungseffekt mit Leitungswasser (pH 7,3; 19 °d) erst nach 60 min nach. Für die folgenden Reinigungstests mit Enzymreiniger wurde daher eine Reinigungszeit von 60 min mit einer praxistauglichen Enzymkonzentration von 4 g/L gewählt.

Abbildung 5.18 präsentiert die gravimetrisch ermittelten Reinigungseffizienzen von Stärke- und Dextrinrückständen, die nach 60 min Reinigung mit Wasser oder 4 g/L Diastase entfernt wurden. Es zeigt sich, dass die Reinigungseffizienz von der Stärkeart, der mittleren Molmasse (DE-Wert von Dextrinen > 5 nach 15 min Inkubation) und der Art des Reinigungsfluides abhängen.

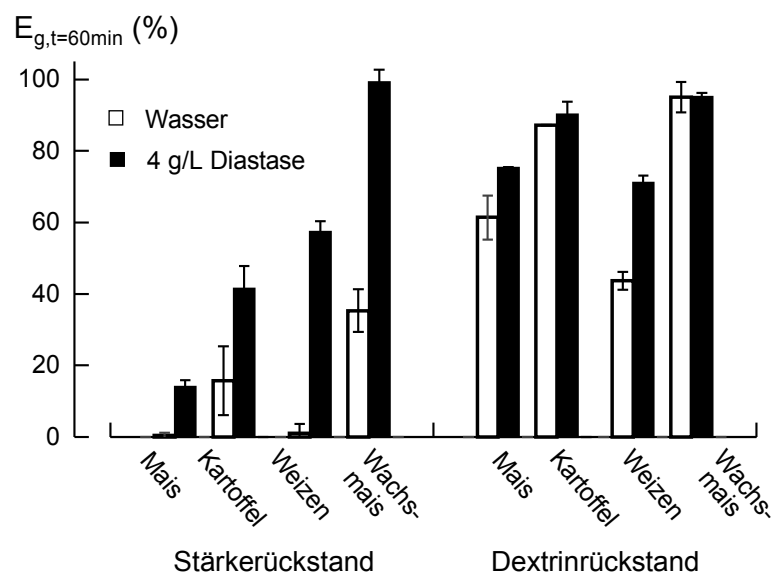


Abbildung 5.18: Reinigungseffizienzen $E_{t=60\text{min}}$ (%) von Rückständen aus Stärke und 15 min hydrolysierten Dextrinrückständen mit Molmassen von etwa 4×10^3 g/mol

Je nach Stärkeart wurden die Stärkerückstände mit Diastaselösung besser in der Reihenfolge Mais < Kartoffel < Weizen < Wachsmais abgetragen, während für Dextrinrückstände die Reihenfolge Weizen < Mais < Kartoffel < Wachsmais gegeben ist. Die Effizienzwerte der Abtragung von Kartoffelstärkerückständen können bei ausreichender Quellzeit auf das höhere Quellungsvermögen zurückgeführt werden, wodurch eine bessere Löslichkeit und größere mechanische Angriffsfläche für das Reinigungsfluid resultiert (Linderer et al., 1993, Xin et al., 2002a). Dextrinrückstände mit kleinen Molmassen kleiner 4×10^3 g/mol ließen sich bei allen Stärkearten signifikant besser entfernen als Stärkerückstände mit Molmassen von etwa 10^6 g/mol, da erwartungsgemäß die Stärkelöslichkeit mit abnehmender Molekülmasse progressiv zunimmt (Emengo et al., 2002; Tanaka & Hoshino, 1999; Toure et al., 2011). Die Anwendung der Diastaselösung verbessert im Vergleich zu Wasser die Reinigungseffizienz aller Stärke- und Dextrinrückstände, wobei alle Stärkerückstände signifikant besser entfernt wurden. Auch Jurado-Alameda et al. (2015) demonstrierten in Reinigungsversuchen mit angetrockneten Stärkeverschmutzungen auf rostfreien Stahl bei adäquaten Temperaturen, dass 1 g/L α -Amylase-Lösungen für milde Reinigungsbedingungen und höheren Reinigungszeiten (45 min) den Abtrag verbessern.

5.4.2 Ableitung einer Modellvorstellung

Jeder Reinigungsvorgang wird von den physikochemischen Schmutzeigenschaften beeinflusst, die im Zusammenspiel mit dem Reinigungsmittel den Mechanismus des Polymerabtrages von der Stahloberfläche bedingen. Die Entwicklung von Modellvorstellungen in Abhängigkeit vom Reinigungsmechanismus stellt dabei nach Fryer & Asteriadou (2009) einen besseren Ansatz für die industrielle Reinigungspraxis dar als komplexe Modelle für partikuläre Verschmutzungen. Daher wird nachfolgend beschrieben, welche Bedeutung die gefundenen Ergebnisse in Hinblick auf den Reinigungsbedarf kohäsiver Schmutzschichten haben können. Das Wissen kann nützlich für die Erweiterung der Reinigungskarte aus Abbildung 2.2 sein. In dieser Karte wird ein höherer Reinigungsbedarf durch entsprechend niedrig ermittelte Reinigungseffizienzen in Form eines höheren Eintrages von chemischer und thermischer Energie im Reinigungsfluid ausgedrückt. Für die Anwendung unterschiedlicher

Reinigungsfluide zeigen die Reinigungsergebnisse in den Abbildungen 5.7 und 5.18, dass höhere Temperaturen, Enzymmengen, Fließraten und Reinigungszeiten die Reinigungseffizienz verbessern. Für hartnäckig anhaftende Filme aus Stärken oder Proteinen ist zudem bekannt, dass die Erhöhung der Alkalität und weitere chemische Zusätze (Komplexbildner, Tenside) im Reinigungsfluid den Abtrag bei mäßiger Mechanik begünstigen (Cerny et al., 2001; Jurado-Alameda et al., 2014). Mit diesen Kenntnissen und den in dieser Arbeit gefundenen Trends bezüglich der Reinigungseffizienz modifizierter Lebensmittelinhaltsstoffe lässt sich eine Modellvorstellung ableiten, welche schematisch in Abbildung 5.19 dargestellt ist. Nach dieser Modellvorstellung kann der chemische oder thermische Energieeintrag über das Reinigungsfluid zweistufig maßgeblich über den elektrischen oder energetischen Charakter des Rückstandes gesteuert werden. In der Praxis kann der elektrische und/oder energetische Schmutzzustand schnell und einfach über pH-Messung oder Benetzungstests eingeschätzt werden. Die zweistufige Differenzierung in Abbildung 5.19 beruht auf Reinigungsuntersuchungen, welche gemessen, diskutiert und bestätigt wurden. Eine Senkung des Reinigungsbedarfs beziehungsweise die Steigerung der Reinigungseffizienz ergibt sich danach bei:

- Geringerer kationischer Ladung von Stärke und Proteinrückständen (Abbildung 5.10)
- Niederenergetischeren Stärke- und Proteinrückständen (Abbildung 5.11)
- Kleinerer Molmasse verkleisterter Stärken (Abbildung 5.15 und 5.18)

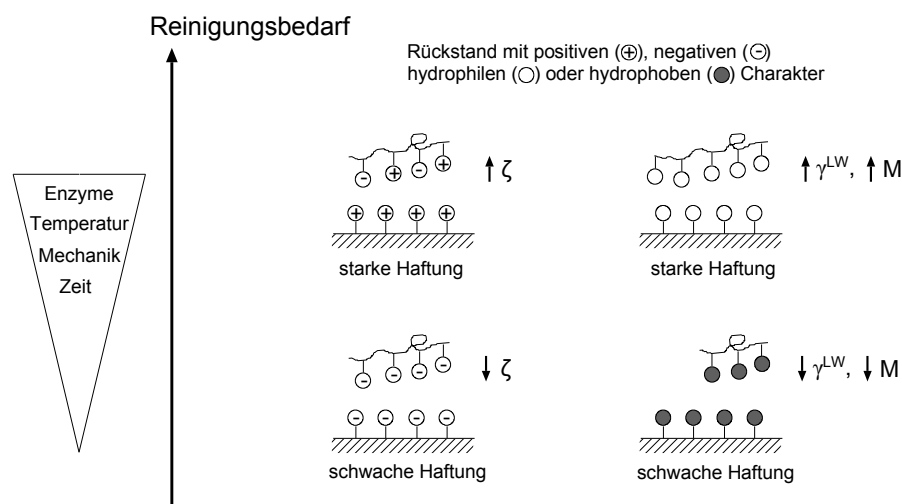


Abbildung 5.19: Schematische Modellvorstellung zur Differenzierung des Reinigungsbedarfs von kohäsiven Stärke- oder Proteinrückständen auf Stahl anhand des Schmutzcharakters; Zetapotential (ζ); LW freie Oberflächenenergie (γ^{LW}); Molmasse (M)

Die Senkung des Strömungs- oder Zetapotentials ζ durch Erhöhung des pH-Werts und damit niedere kationische Ladung von Stärke- und Proteinrückständen verstärkt den Reinigungseffekt durch verbesserte elektrostatisch abstoßende Wechselwirkungen. Zudem wird die Schmutzsolubilisierung erhöht, wenn die elektrostatische Abstoßung die hydrophoben Wechselwirkungen übersteigt (Bellmann et al, 2002; Sanga, 2010; Takahashi and Fukusaki, 2008).

Bei sinkender Oberflächenenergie des Schmutzes ergeben sich kleinere anziehende van der Waals Haftkräfte (hydrophobe Wechselwirkungen), da die LW freie Oberflächenenergie γ^{LW} direkt mit der Hamakerkonstante verknüpft ist. Deshalb sollte mit sinkender LW Oberflächenenergie der Reinigungsaufwand sinken und die Reinigungseffizienz steigen (Mauerman et al., 2012; Vilinska & Rao, 2011). Boxler et al. (2013) berichten demgegenüber über niedrige Reinigungsraten mit einem ansteigendem Verhältnis hydrophober zu spezifisch polaren Funktionsgruppen (γ^{LW}/γ^- Verhältnis). Diese Studie widerspricht nicht den ermittelten Ergebnissen, da sich die polare Komponente der Oberflächenenergie als geometrisches Mittel des Elektronendonators γ^- und Elektronenakzeptors γ^+ ausdrückt (van Oss, 1993). Das Gleichgewicht hydrophober und spezifischer (polarer) Gruppen beeinflusst die Löslichkeit und steht auch unmittelbar mit den Säure-Base-Kräften in Zusammenhang, da hydrophobe Interaktionen anziehenden Säure-Base-Kräften zugeordnet werden, während hydrophile Interaktionen auf abstoßenden Säure-Base-Kräften beruhen (Moure et al., 2006; van Oss, 1993).

Zudem ist es empfehlenswert im Vorfeld Struktureinflüsse der Rückstände zu betrachten, da die Molekülgröße und Polymerstruktur auch das Reinigungsverhalten und die Löslichkeit bestimmen. Abnehmende Molmassen oder eine zunehmende Verzweigung erhöhen die Löslichkeit, da zwischenmolekulare Anziehungskräfte (z.B. van der Waals Kräfte) mit steigender Kettenlänge zunehmen und durch Verzweigungen die Aneinanderlagerung der Moleküle behindert wird (Emengo et al., 2002; Gaborieau & Castignolles, 2011; Toure et al., 2011). Dies wird besonders gut aus den Reinigungsuntersuchungen mit Mais- und Wachsmaisstärken deutlich, bei denen Stärke- und Dextrinrückstände aus Wachsmais (mit hoher verzweigter Amylopektinstruktur) signifikant besser als Maisstärke entfernt wurden (Abbildung 5.18).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit waren vergleichende Untersuchungen zum Reinigungsverhalten modifizierter Lebensmittelinhaltsstoffe von Stahloberflächen, um eine Modellvorstellung für ressourceneffizientes Reinigen von kohäsiven Verschmutzungen zu entwickeln. Dafür sollten zuerst mögliche Reinigungsmethoden evaluiert werden und mit den Kenntnissen eine Methode für Reinigungsuntersuchungen mit einer Fließzelle in immmergierten Systemen aufgebaut werden. Eine weitere Teilaufgabe bestand darin, den Einfluss strukturbedingter physikochemischer Eigenschaften der zu entfernenden Schmutzmatrix auf deren Reinigungseffizienz zu analysieren.

Die Evaluierung möglicher Reinigungsmethoden zeigte, dass die Forderungen nach Ressourcenschonung und die Standards für Lebensmittelsicherheit neue Denkansätze erfordern, die über die konventionelle CIP-Reinigung mit Natronlauge hinausgehen. Vorteile dieser neuen Reinigungsmethoden sind ein geringerer Energieverbrauch in Kombination mit schonenden Verarbeitungsbedingungen, welche die Reinigung von produktberührenden Oberflächen ohne hohe materialverschleißende Beanspruchungen ermöglichen. Jedoch existieren für jede dieser Technologien (z.B. Enzymreinigung) kritische Verarbeitungsparameter, die zur erfolgreichen Applikation berücksichtigt werden müssen. Um Wettbewerbsvorteile gegenüber herkömmlichen Behandlungen zu gewinnen, sollten wissenschaftliche Studien die Grundlagen von Reinigungsmechanismen und entsprechender Parameter beinhalten.

Die Ergebnisse zum Aufbau der Reinigungsmethode zeigten, dass die präsentierte Fließzelle die Untersuchung des Reinigungsverhaltens verschiedener Schmutztypen in der Durchlauf- und Umlaufmesskonfiguration ermöglicht. Es konnten Prozessbedingungen identifiziert werden, welche die Reinigungsrate beeinflussen. Es war außerdem möglich die Reinigungsprofile angetrockneter Schmutzfilme aus Proteinen oder Stärken differenziert zu quantifizieren und Effekte der Fließrate und der Temperatur des Reinigungsmittels auf die Reinigungsrate zu ermitteln. Die Anwendung der Fließzelle zeigte für die Reinigungstests eine gute Wiederholbarkeit und erzielte in Kombination mit der spektroskopischen Schmutzdetektion eine hohe Genauigkeit, da gravimetrisch analoge Ergebnisse gemessen wurden. Da die Reinigungseffizienz sehr stark

innerhalb eines Polymertypes variierten, implizieren die Ergebnisse, dass neben technofunktionellen Schmutzeigenschaften (z.B. Festigkeit) besonders die physikochemischen Schmutzeigenschaften der Schmutzpolymere (z.B. Hydrophobizität, Molekülgröße) eine dominierende Rolle hinsichtlich des Reinigungsverhaltens spielen.

Die Ergebnisse zum Einfluss strukturbedingter Schmutzeigenschaften zeigten, dass die Modifizierungsbehandlung von Biopolymeren physikochemische Schmutzparameter beeinflusst und größtenteils deren Reinigungseffizienz kontrolliert. Für alle Verschmutzungen folgte der zeitliche Reinigungsverlauf einer sigmoidalen Funktion. Höhere Reinigungseffizienzwerte wurden für Biopolymere mit niederenergetischer LW freien Oberflächenenergie oder geringerer kationischer Ladung beobachtet, welche auf Lifschitz van der Waals- oder elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt werden können. Die Auswirkungen hitzeinduzierter Strukturveränderungen oder enzyminduzierter Proteinvernetzung auf den Abtrag waren nicht signifikant. Niedermolekulare Stärkeverschmutzungen waren leichter entfernbar, wobei der enzymatische Stärkeabbau sensitiv über den DE-Wert oder den Drehmomentabfall im Rheometer charakterisiert werden konnte. Zudem wird durch den Vergleich der Ergebnisse zum Abtrag partiell hydrolysierter Stärkerückstände und deren Löslichkeitseigenschaften deutlich, dass der Stärkeabtrag überwiegend auf diffusiven Transporteffekten beruht und Kenntnisse hinsichtlich des Produkt- und Verarbeitungsdesigns nützlich zur Entwicklung effizienter Reinigungsprotokolle sind.

In Hinblick auf die industrielle Reinigungspraxis wurde das Potential eines Enzymreinigers aus Diastase für anhaftende Stärke- und Dextrinrückstände geprüft. Für alle Rückstände zeigte sich, dass die Anwendung des Enzymreinigers bei 25 °C die Reinigungseffizienz signifikant im Vergleich zum Reinigungsfluid Wasser verbessert. Mit den ermittelten Trends wurde aufbauend auf dem Reinigungsmodell von Fryer & Asteriadou (2009) eine Modellvorstellung abgeleitet, nach welcher der Reinigungsaufwand in Abhängigkeit des elektrischen oder energetischen Charakters kohäsiver Rückstände über die geeignete Auswahl des Reinigungsmittels gesteuert werden kann. Nach diesem Modell erfordern geringer kationisch geladene, niederenergetische und niedermolekulare Rückstände eine geringere chemische, thermische oder mechanische Beanspruchung durch das Reinigungsfluid.

Zum weiteren Verständnis der Zusammenhänge zwischen Reinigungseffizienz und Schmutzbeschaffenheit sollten die Reinigungsuntersuchungen auf eine breitere Datenbasis gestellt werden. Deren Analyse mittels multivariater statistischer Methoden würden differenzierte Aussagen zur Steigerung der Reinigungseffizienz (auf Basis der Klassifizierung) von Verschmutzungen geben. Um die Lücke zwischen labortechnischen Untersuchungen zu realen industriellen Anwendungen zu schließen, sollten überdies Reinigungsanalysen für modifizierte kohlenhydrat- und proteinbasierte Verschmutzungen im Pilot- und Industriemaßstab und unterschiedlichen Reinigungssystemen durchgeführt werden. Untersuchungen zur Echtzeit-Charakterisierung physikochemischer Schmutzeigenschaften in Verarbeitungsanlagen könnten zudem die Umsetzung der Reinigungsstrategie verbessern. Eine Methode zur Echtzeit-Charakterisierung von Dextrinrückständen mit unterschiedlichen Molekulargewicht muss noch entwickelt werden.

Literaturverzeichnis

- Adhikari, B., Howes, T., Bhandari, B.R., Truong, V., 2001. Stickiness in foods: A review of mechanisms and test methods. *International Journal of Food Properties* 4, 1–33.
- Adhikari, B., Howes, T., Shrestha, A., Bhandari, B.R., 2007. Effect of surface tension and viscosity on the surface stickiness of carbohydrate and protein solutions. *Journal of Food Engineering* 79, 1136-1143.
- Agalloco, J., 1992. „Points to Consider“ in the Validation of Equipment Cleaning Procedures. *Journal of Parenteral Science and Technology* 46, 163-168
- Akhtar, N., Bowen, J., Asteriadou, K., Robbins, P.T., Zhang, Z., Fryer, P.J., 2010. Matching the nano- to the meso-scale: Measuring deposit-surface interactions with atomic force microscopy and micromanipulation. *Food and Bioproducts Processing* 88, 341-348.
- Al-Amoudi, A., Lovitt, R.W., 2007. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *Journal of Membrane Science* 303, 4-28
- Anonymus, 1998. Methoden zur Bestimmung der Reinigungsleistung von maschinellen Geschirrspülmitteln (Teil A). *SÖFW-Journal* 124, 2-7
- Antony, N., Balachandran, S. & Mohanan, P.V., 2014. Effect of Surfactants on Catalytic Activity of Diastase α -Amylase. *Journal of Surfactants and Detergents*, 17, 703–708.
- Augustin, W., Fuchs, T., Foeste, H., Schoeler, M., Majschak, J.-P., Scholl, S., 2010. Pulsed flow for enhanced cleaning in food processing. *Food and Bioproducts Processing* 88, 384–391.
- Arnold, G., Leiteritz, L., Zahn, S., Rohm, H., 2009 Ultrasonic cutting of cheese: composition affects cutting work reduction and energy demand. *International Dairy Journal* 19, 314–320.
- Bakker, D.P., van der Plaats, A., Verkerke, G.J., Busscher, H.J., van der Mei, H.C., 2003. Comparison of velocity profiles for different flow chamber designs used in studies of microbial adhesion to surfaces. *Applied and Environmental Microbiology* 69, 6280-6287.
- Beck, U., Bobe, U., Gamer, N., Reiners, G., Sommer, K., 2005. Reinigung realer Oberflächen. *Chemie Ingenieur Technik* 12, 1942–1946.
- Bellin, H.-W., 2006. Maschinen und Anlagenhygiene – Gesetzliche Rahmenbedingungen und Anforderungen aus Regelwerken für Lebensmittel- und pharmazeutische Produktion. *Chemie Ingenieur Technik* 78, 1707–1715.
- Bellman, C., Klinger, C., Opfermann, A., Böhme, F., Adler, H.-J., P., 2002. Evaluation of surface modification by electrokinetic measurements. *Progress in Organic Coatings* 44, 93-98.
- Betta, G., Barbanti, D., Massini, R., 2011. Food Hygiene in aseptic processing and packaging system: A survey in the Italian food industry. *Trends in Food Science & Technology* 22, 327–334.
- Blel, W., Legentilhomme, P., Le Gentil-Lelièvre, C., Faille, C., Legrand, J., Bénézech, T., 2010. Cleanability study of complex geometries: interaction between *B. Cereus* spores and the different flow eddies scales. *Biochemical Engineering Journal* 49, 40–51.
- Blennow, A., Bay-Smidt, A.M., Bauer, R., 2001. Amylopectin aggregation as a function of starch phosphate content studied by size exclusion chromatography and on-line refractive index and light scattering. *International Journal of Biological Macromolecules* 28, 409-420.
- BMBF, 2010. Trends in der Lebensmittelindustrie: Studie zum Innovationssektor Lebensmittel und Ernährung, Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung, Freising-Weihenstephan

- Bode, K., Hooper, R., Paterson, B., Wilson, I., Augustin, W., Scholl, S., 2006. Reinigung von Molkeproteinablagerungen mit pulsierender Strömung. *Chemie Ingenieur Technik* 78, 613-620.
- Bobe, U., Hofmann, J., Sommer, K., Beck, U., Reiners, G., 2007. Adhesion - where cleaning starts. *Trends in Food Science & Technology* 18, S36-S39.
- Bobe, U., Wildbrett, G., 2006. Anforderungen an Werkstoffe und Werkstoffoberflächen bezüglich Reinigbarkeit und Beständigkeit. *Chemie Ingenieur Technik* 78, 1615-1622.
- Boley, A., Narasimhan, K., Kieninger, M., Müller, W.R., 2010. Ceramic membrane ultrafiltration of natural surface water with ultrasound enhanced backwashing. *Water Science and Technology* 61, 1121-1128.
- Boyd, R.D., Verran, J., Hall, K.E., Underhill, C., Hibbert, S., West R., 2001. The cleanability of stainless steel as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science* 172, 135-143.
- Boxler, C., Augustin, W., Scholl, S., 2013. Cleaning of whey protein and milk salts soiled on DLC coated surfaces at high-temperature. *Journal of Food Engineering* 114, 29-38.
- Burgos, J., 1999. Manothermosonication. In: Robinson RK, Batt CA, Patel PD (eds) *Encyclopedia of food microbiology*. Academic Press, New York, pp 1462-1469.
- Carre, A., Schultz, J., 1984. Polymer-Aluminium Adhesion II. Role of the adhesive and cohesive properties of the polymer. *Journal of Adhesion* 17, 135-156.
- Cerny, G., Betz, M., Schneider, M., 2001. Ablösung von Stärkefilmen auf Glasoberflächen durch Reinigerkomponenten. *SÖFW-Journal* 127, 108-114.
- Chew J.Y.M., Paterson W.R., Wilson, D.I., 2004. Fluid dynamic gauging for measuring the strength of soft deposits. *Journal of Food Engineering* 65, 175-187.
- Changani, S.D., Belmar-Beiny, M.T., Fryer, P.J., 1997. Engineering and chemical factors associated with fouling and cleaning in milk processing. *Experimental Thermal and Fluid Science* 14, 392-406.
- Craigen, B., Dashiff, A., Kadouri, D.E., 2011. The use of commercially available alpha-amylase compounds to inhibit and remove staphylococcus aureus biofilms. *The Open Microbiology Journal* 5, 21-31.
- Cyras, V.P., Manfredi, L.B., Ton-That, M.-T., Vázquez, A., 2008. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* 73, 55-63.
- Czeslik, C., 2006. Erwünscht und unerwünscht. Proteinadsorption an festen Grenzflächen. *Chemie Unserer Zeit* 40, 238-245.
- Derjaguin, B., Landau, L., 1941. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physico Chemica USSR* 14, 633-662.
- Detry, J.G., Deroanne, C., Sindic, M., 2009. Hydrodynamic systems for assessing surface fouling, soil adherence and cleaning in laboratory installations. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment* 13, 427-439.
- Detry, J.G., Sindic, M., Servais, M.J., Adriaensen, Y., Derclaye, S., Deroanne, C., Rouxhet, P.G., 2011. Physico-chemical mechanisms governing the adherence of starch granules on materials with different hydrophobicities. *Journal of Colloid and Interface Science* 355, 210-221.
- DIN 10516:2009. Lebensmittelhygiene - Reinigung und Desinfektion. Norm, 1672-2, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin
- DIN EN 1672-2:2005. Nahrungsmittelmaschinen, Allgemeine Gestaltungsleitsätze- Teil2: Hygieneanforderungen Norm, 1672-2, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin
- DIN EN ISO 9001:2014. Qualitätsmanagementsysteme- Anforderungen, Norm 9001, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin
- DIN ISO/TS 15883-5:2006. Reinigungs-Desinfektionsgeräte – Teil5: Prüfanschmutzungen und -verfahren zum Nachweis der Reinigungswirkung, Vornorm ISO/TS 15883-5, Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin

- Dokic, P., Jakovljevic, J., Dokic-Baucal, L., 1998. Molecular characteristics of maltodextrins and rheological behavior of diluted and concentrated solutions. *Colloids and Surfaces A* 141, 435-440.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J., K., Rebers, P.A., Smith, F., 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry* 28, 350-356.
- Dürr, H., Graßhoff, A., 1999. Milk Heat Exchanger Cleaning. *Food and Bioproducts Processing* 77, 114–118.
- Dürr, H., Graßhoff, A., 2001. A mathematical model of cleaning processes. *Tenside Surfactants Detergents* 38, 148-157.
- Elzo, D., Schmitz, P., Houi, D., Joscelyne, S., 1996. Measurement of particle / membrane interactions by a hydrodynamic method. *Journal of Membrane Science* 109, 43-53.
- Eyster., C., 1959. The optimum pH for diastase of malt activity. *Ohio Journal of Science* 59, 257-262.
- Emengo, F.N., Chukwu, S.E.R., Mozie, J., 2002. Tack and bonding strength of carbohydrate-based adhesives from different botanical sources. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 22, 93-100.
- Farmer, A.D., Collings, A.F., Jameson, G.J., 2000. Effect of ultrasound on surface cleaning of silica particles. *International Journal of Mineral Processing* 60, 101–113.
- Feng, D., van Deventer, J.S.J., Aldrich, C., 2006. Ultrasonic defouling of reverse osmosis membranes used to treat waste water effluents. *Separation and Purification Technology* 50, 318–323.
- Fickak, A., Al-Raisi, A., Chen, X.D., 2011. Effect of whey protein concentration on the fouling and cleaning of a heat transfer surface. *Journal of Food Engineering* 104, 323–331.
- Fryer, P.J., Asteriadou, K., 2009. A prototype cleaning map: a classification of industrial cleaning processes. *Trends in Food Science & Technology* 20, 255–262.
- Fryer, P.J., Robbins, P.T., Asteriadou, K., 2011. Current knowledge in hygienic design: can we minimize fouling and speed cleaning? *Procedia Food Science* 1, 1753-1760
- Fukuzaki, S., Urano, H., Nagata, K., 1995. Adsorption of protein onto stainless steel surfaces. *Journal of Fermentation and Bioengineering* 80, 6–11.
- Gaborieau, M., Castignolles, P., 2011. Size-exclusion chromatography (SEC) of branched polymers and polysaccharides. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399, 1413–1423.
- García, A.J., Bucheyne, P., Boettiger, D., 1997. Quantification of cell adhesion using a spinning disc device and application to surface-reactive materials. *Biomaterials* 18, 1091-1098.
- Garcia, M.L., Burgos, J., Sanz, B., Ordonñez, J.A., 1989. Effect of heat and ultrasonic waves on the survival of two strains of *Bacillus subtilis*. *Journal of Applied Microbiology* 67, 619–628.
- Gerhards, C., Schmid, A., 2013. Assessing the cleanability of stainless steel surfaces – development of a testing method for starch and protein based soils. *Journal of Hygienic Engineering and Design* 3, 9–14.
- Gilham, C.R., Fryer, F.J., Hasting, A.P.M., Wilson, D.I., 1999. Cleaning-in-place of whey protein fouling deposits: mechanisms controlling cleaning. *Food and Bioproducts Processing* 77, 127–136.
- Goesaert, H., Bijttebier, A., Delcour, J.A., 2010. Hydrolysis of amylopectin by amylolytic enzymes: level of inner chain attack as an important analytical differentiation criterion. *Carbohydrate Research* 345, 397-401.
- Goode, K.R., Bowen, J., Akhtar, N., Robbins, P.T., Fryer, P.J., 2013a. The effect of temperature on adhesion forces between surfaces and model foods containing whey protein and sugar. *Journal of Food Engineering* 118, 371–379.
- Goode, K.R., Asteriadou, K., Robbins, P.T., Fryer, P.J., 2013. Fouling and Cleaning Studies in the Food and Beverage Industry Classified by Cleaning Type. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 12, 121–143.

- Gordon, P.W., Brooker, A.D.M., Chew, Y.M.J., Letzelter, N., York, D.W., Wilson, D.I., 2012. Elucidating enzyme-based cleaning of protein soils (gelatine and egg yolk) using a scanning fluid dynamic gauge. *Chemical Engineering Research and Design* 90, 162-171.
- Gordon, P.W., Schöler, M., Föste, H., Helbig, M., Augustin, W., Chew, Y.M.J., Scholl, S., Majschak, J.-P., Wilson, D.J., 2014. A comparison of local phosphorescence detection and fluid dynamic gauging methods for studying the removal of cohesive fouling layers: Effect of layer roughness. *Food and Bioproducts Processing* 92, 46-53.
- Gram, L., Bagge-Ravn, D., Ng, Y.Y., Gyomoese, P., Vogel, B.F., 2007. Influence of food soiling matrix on cleaning and disinfection efficiency on surface attached *Listeria monocytogenes*. *Food Control* 18, 1165-1171.
- Guerrero, S., López-Malo, A., Alzamora, S.M., 2001. Effect of ultrasound on the survival of *Saccharomyces cerevisiae*: influence of temperature, pH and amplitude. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 2, 31–39.
- Gurung, N., Ray, S., Bose, S., Rai, V., 2013. A Broader View: Microbial Enzymes and Their Relevance in Industries, Medicine, and Beyond. *BioMed Research International* 2013, 1–18.
- Guillemot, G., Vaca-Medina, G., Martin-Yken, H., Vernhet, A., Schmitz, P., Mercier-Bonin, M., 2006. Shear-flow induced detachment of *Saccharomyces cerevisiae* from stainless steel: influence of yeast and solid surface properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 49, 126–135.
- Hasting, A.P. M., 2005. Improving monitoring of fouling, cleaning and disinfection in closed process plant. In: *Handbook of hygiene control in the food industry* (Lelieveld H.L.M., Mostert, M.A., Hols, J.). Woodhead Publishing, Cambridge, 572-587.
- Hauser, G., 2008. *Hygienische Produktionstechnologie*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Hernández-Jaimes, C., Utrilla-Coello, R.G., Carrillo-Navas, H., García-Márquez, E., Meraz, M., Bello-Pérez, L.A., Vernon-Carter, E.J., Alvarez-Ramirez, J., 2014. Corn starch acid hydrolysis at the onset gelatinization temperature: Morphology, crystallinity, viscoelasticity, and thermal properties. *Starch/Stärke* 66, 636-644.
- Hofmann, J., 2007. *Stoffübertragung bei der Reinigung als Qualifizierungsmethode der Reinigbarkeit*. Dissertation, Technische Universität München
- Hogg, R., Healy, T. W., Fuerstenau, D. W., 1966. Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Transactions of the Faraday Society* 62, 1638-1651
- ISO 1666:1996. Starch - Determination of moisture content - Oven drying method, Standard 1666. Geneva: International Organization of Standardization
- ISO 2171:2007. Cereals, pulses and by-products – Determination of ash yield by incineration, Standard 2171. Geneva: International Organization of Standardization.
- ISO 3947:1994. Starches, native or modified - Determination of the total fat content. Standard 3947. Geneva: International Organization of Standardization
- ISO 5983-1:2005. Animal feeding stuffs – Determination of nitrogen content and calculation of crude protein content – Part 1: Kjeldahl method. Standard 5983-1. Geneva: International Organization of Standardization.
- ISO 11843-3:2003. Capability of detection—Part 3: Methodology for determination of the critical value for the response variable when no calibration data are used. Standard 11843-3. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Itoh, H., Nagata, A., Toyomasu, T., Sakiyama, T., Nagai, T., Saeki, T., Nakanishi, K., 1995. Adsorption of β -Lactoglobulin onto the Surface of Stainless Steel Particles. *Bioscience, Biotechnology, Biochemistry* 59, 1648–1651.
- Janhom, T., Wattanachira, S., Pavasant, P., 2009. Characterization of brewery wastewater with spectrofluorometry analysis. *Journal of Environmental Management* 90, 1184–1190.

- Jaros, D., Jacob, M., Otto, C., Rohm, H., 2010. Excessive cross-linking of caseins by microbial transglutaminase and its impact on physical properties of acidified milk gels. *International Dairy Journal* 20, 321-327.
- Jensen, B.B.B., Stenby, M., Nielsen, D.F., 2007. Improving the cleaning effect by changing average velocity. *Trends in Food Science & Technology* 18, S58-S63
- Jin, W., Guo, W., Lu, X., Han, P., Wang, Y., 2008. Effect of the ultrasound generated by flat plate transducer cleaning on polluted polyvinylidene fluoride hollow fiber ultrafiltration membrane. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16, 801–804.
- Jonhed, A., Järnström, L., 2003. Phase and Gelation Behavior of 2-Hydroxy-3-(N,N-dimethyl-N-dodecylammonium)propyloxy Starches. *Starch/Stärke* 55, 569–575.
- Jonhed, A., Andersson, C. & Järnström, L., 2008. Effects of film forming and hydrophobic properties of starches on surface sized packaging paper. *Packaging Technology and Science* 21, 123–135.
- Jurado-Alameda, E., Altmayer-Vaz, D., García-Román, M., Jiménez-Pérez, J.L., 2014. Study of heat-denatured whey protein removal from stainless steel surfaces in clean-in-place systems. *International Dairy Journal* 38, 195-198
- Jurado-Alameda, E., Bravo-Rodríguez, V., Bailón Moreno, R., Núñez Olea, J., Altmayer Vaz, D., 2003. Bath-Substrate-Flow Method for Evaluating the Detergent and Dispersant Performance of Hard-Surface Detergents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, 4303–4310.
- Jurado-Alameda, E., Bravo-Rodríguez, V., Altmayer-Vaz, D., Curto-Valle, R.C.S., 2011. Effectiveness of starch removal in a Bath-Substrate-Flow (BSF) device using surfactants and α -amylase. *Food Hydrocolloids* 25, 647–653.
- Jurado-Alameda, E., Herrera-Márquez, Martínez-Gallegos, J.F., Vicaria, J.M., 2015. Starch-soiled stainless steel cleaning using surfactants and α -amylase. *Journal of Food Engineering* 160, 56–64.
- Karlsson, C.A.C., Wahlgren, M.C., Trägård, A.C., 2001. Non-invasive monitoring of protein adsorption and removal in a turbulent flow cell. *Colloids and Surfaces B* 20, 9–25.
- Keidel, M., Bugiel, H., Miller, R., Cerny, G., 2005. Ablöseverhalten von Haferflocken-ansammlungen unter dem Einfluss verschiedener Reinigerkomponenten. *SÖFW-Journal* 131, 46-51.
- Kirk, O., Bochart, T.V., Fuglsang, C.C., 2002. Industrial enzyme applications. *Current Opinion in Biotechnology* 13, 345-351.
- Kim, J., Digiano, F.A., 2009. Fouling models for low-pressure membrane systems. *Separation and Purification Technology* 68, 293-304.
- Kirst, E., Schmidt, K.D., 2011. *Lexikon Reinigung und Desinfektion im Lebensmittelbereich*. B.Behr's Verlag GmbH & Co.Kg, 1. Auflage, Hamburg
- Köhnlein, J., Glasmacher, R., Heide, V., Kunde, D., Mohr, M., Otto, D., Roth, K., Staffeldt, J., Tiarks, P., Wagenknecht, S., Werner, H.-P., Michels, W., 2008. Ringversuch zur Standardisierung einer praxisrelevanten Prüfanschmutzung zur vergleichenden quantitativen Bewertung der Reinigung in Anlehnung an EN ISO 15883. *Zentral Sterilisation* 16, 424-435.
- Krieg, M.C., Bilz, M., Mankiewicz, J., 2009. Trends in der Industriellen Teilereinigung - Welches Potenzial hat Kohlendioxid?. *Chemie Ingenieur Technik* 81, 1845-1851
- Krüger, S., Zschaler, R., 2010. *Reinigung und Desinfektion: Kommentar zu DIN 10516*. Beuth, Berlin; Wien; Zürich.
- Kuakpetoon, D., Wang, Y.-J., 2008. Locations of hypochlorite oxidation in corn starches varying in amylose content. *Carbohydrate Research* 343, 90–100.
- Kundu, A.K., Das, S., 1970. Production of Amylase in Liquid Culture by a Strain of *Aspergillus oryzae*. *Applied Microbiology* 19, 598-603.
- Kyllonen, H., Pirkonen, P., Nyström, M., Nuortila-Jokinen, J., Grönroos, A., 2006. Experimental aspects of ultrasonically enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 295–302.
- Laborde, J.L., Bouyer, C., Caltagirone, J.P., Gérard, A., 1998. Acoustic bubble cavitation at low frequencies. *Ultrasonics* 36, 589–594.

- Lamminen, M.O., Walker, H.W., Weavers, L.K., 2004. Mechanisms and factors influencing the ultrasonic cleaning of particle-fouled ceramic membranes. *Journal of Membrane Science* 237, 213–223.
- Lamminen, M.O., Walker, H.W., Weavers, L.K., 2006. Cleaning of particle-fouled membranes during cross-flow filtration using an embedded ultrasonic transducer system. *Journal of Membrane Science* 283, 225–232.
- Lawton, J.W., 1995. Surface energy of extruded and jet cooked starch. *Starch/Stärke* 47, 62-67.
- Leach, H.W., McCowen, L.D., Schoch, T.J., 1959. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry* 36, 534-544.
- Leloup, V.M., Colonna, P., Ring, S.G., Roberts, K., Wells, B., 1992. Microstructure of amylose gels. *Carbohydrate Polymers* 18, 189-197.
- Liu, W., Fryer, P.J., Zhang, Z., Zhao, Q., Liu, Y., 2006. Identification of cohesive and adhesive effects in the cleaning of food fouling deposits. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 7, 263–269.
- Li, J., Sanderson, R.D., Jacobs, E.P., 2002. Ultrasonic cleaning of nylon microfiltration membranes fouled by Kraft paper mill effluent. *Journal of Membrane Science* 205, 247–257.
- Linderer, M., Wildbrett, G., 1993. Untersuchungen zum maschinellen Geschirrspülen – Erarbeitung eines Prüfverfahrens. *SÖFW-Journal* 119, 822-828
- Linderer, M., Wildbrett, G., 1995. Untersuchungen zum maschinellen Geschirrspülen – 3. Mitteilung: Stärkeablösung mit verschiedenen Reinigertypen. *SÖFW-Journal* 121, 160-167.
- Lopez, O.V., Zaritzky, N.E., García, M.A., 2010. Physicochemical characterization of chemically modified corn starches related to rheological behavior, retrogradation and film forming capacity. *Journal of Food Engineering* 100, 160–168.
- Lorthois, S., Schmitz, P., Anglés-Cano, E., 2001. Experimental study of fibrin/fibrin specific molecular interactions using a sphere/plane adhesion model. *Journal of Colloid and Interface Science* 241, 52-62.
- Liu, W., Fryer, P.J., Zhang, Z., Zhao, Q., Liu, Y., 2006. Identification of cohesive and adhesive effects in the cleaning of food fouling deposits. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 7, 263–269.
- Liu, W., Aziz, N.A., Zhang, Z., Fryer, P.J., 2007. Quantification of the cleaning of egg albumin deposits using micromanipulation and direct observation techniques. *Journal of Food Engineering* 78, 217-224
- Lyklema, J., 1999. Elektrische Doppelschichten: Elektrostatik und Elektrodynamik. *Chemie Ingenieur Technik* 71, 1364-1369.
- Machiste, O. E., Buckton, G. (1996) Dynamic surface tension studies of hydroxypropylmethylcellulose film-coating solutions. *International Journal of Pharmaceutics* 145, 197-201.
- Magel, E., 1991. Qualitative and quantitative determination of starch by a colorimetric method. *Starch/Stärke* 34, 384–387.
- Magg, H., Wäschenbach, G., 1997. Application of enzymes in automatic dishwashing detergents. In: *Enzymes in Detergency* (Van Ee, J.H., Baas, E.-J., Misset, O.). Marcel Dekker Inc., New York, 231-249.
- Mahmood, T., Turner, M.A., Stoddard, F.L., 2007. Comparison of methods for colorimetric amylose determination in cereal grains. *Starch/Stärke* 59, 357–365.
- Mason, T.J., 2000. Large scale sonochemical processing: aspiration and actuality. *Ultrasonics Sonochemistry* 7, 145–149.
- Mason, T.J., Peters, D. 2002. *Practical sonochemistry, power ultrasound uses and applications*. Ellis Horwood, Chichester
- Mason, T.J., Rierea, E., Vercet, A., Lopez-Buesa, P. 2005. Application of ultrasound. In: Sun DW (ed) *Emerging technologies for food processing*. Academic Press, New York, 321–351.

- Maisonhaute, E., Prado, C., White, P.C., Compton, R.G., 2002. Surface acoustic cavitation understood via nanosecond electrochemistry. Part III: shear stress in ultrasonic cleaning. *Ultrasonics Sonochemistry* 9, 297–303.
- Manji, B., Kakuda, Y., 1987. Determination of whey protein denaturation in heat-processed milks: Comparison of three methods. *Journal of Dairy Science* 70, 1335-1361
- Mauermann, M., Eschenhagen, U., Bley, T., Majschak, J.-P., 2009. Surface modifications – Application potential for the reduction of cleaning costs in the food processing industry. *Trends in Food Science & Technology* 20, S9–S15.
- Mauermann, M., Calvimontes, A., Bellmann, C., Simon, F., Schöler, M., Majschak, J.P., 2011. Modifications in hygienic properties of stainless steel surfaces due to repeated soiling and cleaning. In: *Proc. 10th Int. Conf. on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, Crete Island, Greece, 1–8.
- Mauermann, M., Bellmann, C., Calvimontes, A., Caspari, A., Bley, T., Majschak, J.-P., 2012. Reinigbarkeit von Oberflächen in der Lebensmittelindustrie durch Flüssigkeitsstrahlen. *Chemie Ingenieur Technik* 84, 1568–1574.
- McGrance, J., Cornell, H., Rix, C.J., 1998. A simple and rapid colorimetric method for the determination of amylose in starch products. *Starch/Stärke* 50, 158–163.
- Mercadé-Prieto, R., Chen, X.D., 2006. Dissolution of whey protein concentrate gels in alkali. *AIChE Journal* 52, 792–803.
- Mercier-Bonin, M., Ouazzani, K., Schmitz, P., Lorthois, S., 2004. Study of bioadhesion on a flat plate with a yeast/glass model system. *Journal of Colloid and Interface Science* 271, 342-350.
- Metsämuuronen, S., Mänttari, M., Nyström, M., 2011. Comparison of analysis methods for protein concentration and its use in UF fractionation of whey. *Desalination* 283, 156–164.
- Michalski, M.-C., Desobry, S., Hardy, J., 1997. Food materials adhesion: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 37, 591–619.
- Michalski, M., Desobry, S., Hardy, J., 1998. Adhesion of Edible Oils and Food Emulsions to Rough Surfaces. *Food Science & Technology* 31, 495-502.
- Michov, B., 1995. *Elektrophorese: Theorie und Praxis*, Galter de Gruyter & Co., Berlin
- Miller, G.L., 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry* 31, 426-428.
- Mitidieri, S. et al., 2006. Enzymatic detergent formulation containing amylase from *Aspergillus niger*: A comparative study with commercial detergent formulations. *Bioresource Technology*, 97(10), pp.1217–1224.
- Mohammed, Z.H., Hill, S.E., Mitchell, J.R., 2000. Covalent crosslinking in heated protein systems. *J. Food Sci.* 65, 221-226.
- Moure, A., Sineiro, J., Dominguez, H., Parajo, J.C., 2006. Functionality of oilseed protein products: A review. *Food Research International* 39, 945-963
- Mukerjea, R., Slocum, G., Robyt, J.F., 2007. Determination of the maximum water solubility of eight native starches and the solubility of their acidic-methanol and - ethanol modified analogues. *Carbohydrate Research* 342, 103-110.
- Muthukumar, S., Yang, K., Seuren, A., Kentish, S., Ashokkumar, M., Stevens, G.W., Grieser, F., 2004. The use of ultrasonic cleaning for ultrafiltration membranes in the dairy industry. *Separation and Purification Technology* 39, 99-107.
- Nagata, A., Sakiyama, T., Itoh, H., Toyomasu, T., Enomoto, E., Nagai, T., Saeki, T., Nakanishi, K., 1995. Comparative study on caustic and enzymatic cleanings of stainless steel surface fouled with β -lactoglobulin. *Bioscience, Biotechnology, Biochemistry* 59, 2277–2281.
- Napper, D., 2007. Hygiene in food factories of the future. *Trends in Food Science & Technology* 18, S83–S88.
- Nassauer, J., Kessler, H.G., 1985. Einfluß elektrostatischer Vorgänge auf die Reinigung von Oberflächen. *Chemie Ingenieur Technik* 57, 235–236.
- Neumann, J. (1997) Untersuchungen exothermer Selbstzersetzungsvorgänge mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie, Dissertation, TU Braunschweig

- Niemczewski, B. 2007. Observations of water cavitation intensity under practical ultrasonic cleaning conditions. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 13–18.
- Nosler, H.G., Wessendorf, R., Bellinger, H., 1972. Antimicrobial washing agents, washing adjuvants and cleaning agents. United States Patent No. 3668135
- Nylén, P., Wilgren, N., Joppien, G., 1996. Einführung in die Stöchiometrie: Kurzes Lehrbuch der allgemeinen und physikalischen Chemie. 19. Auflage Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt
- Onusseit, H., 1993. Starch in industrial adhesives: new developments. *Industrial Crops and Products* 1, 141-146.
- Olsen, H.S., Falholt, P., 1998. The Role of Enzymes in Modern Detergency. *Journal of Surfactants and Detergents* 1, 555-567.
- Oulahal-Lagsir, N., Martial-Gros, A., Boistier, E., Blum, L.J., Bonneau, M., 2000. The development of an ultrasonic apparatus for the non invasive and repeatable removal of fouling in food processing equipment. *Letters in Applied Microbiology* 30, 47–52.
- Oulahal-Lagsir, N., Martial-Gros, A., Bonneau, M., Blum, L.J., 2000b. Ultrasonic methodology coupled to ATP bioluminescence for the non-invasive detection of fouling in food processing equipment- validation and application to a dairy factory. *Journal of Applied Microbiology* 89, 433–441.
- Parbhu, A., Hendy, S., Danne, M., 2006. Reducing milk protein adhesion rates: a transient surface treatment of stainless steel. *Food and Bioproducts Processing* 84, 274-278
- Patil, M.N., Pandit, A.B., 2007. Cavitation—a novel technique for making stable nanosuspensions. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 519–530.
- Phares, D.J., Smedley G.T., Flagan, R.C., 2000. The wall shear stress produced by the normal impingement of a jet on a flat surface. *Journal of Fluid Mechanics* 418, 351-375.
- Piyasena, P., Mohareb, E., McKellar, R.C., 2003. Inactivation of microbes using ultrasound: a review. *International Journal of Food Microbiology* 87, 207–216
- Prochaska, K., Kędziora P., Thanh, J.L., Lewandowicz, G., 2007. Surface activity of commercial food grade modified starches. *Colloids and Surfaces B: 60*, 187–194.
- Piorkowski, D.T., McClements, D.J., 2014. Beverage emulsions: Recent developments in formulation, production, and applications. *Food Hydrocolloids* 42, 5–41.
- Ratnayake, W.S., Jackson, D.S., 2006. Gelatinization and solubility of corn starch during heating in excess water: New insights. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 3712–3716.
- Ratnayake, W.S., Otani, C., Jackson, D.S., 2009. DSC enthalpic transitions during starch gelatinisation in excess water, dilute sodium chloride and dilute sucrose solutions. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 89, 2156–2164.
- Rabe, M., Verdes, D., Seeger, S., 2011. Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* 162, 87–106.
- Reuter, E., Silber, S., Psiorz, C., 1999. The use of new blockcopolymeric dispersing agents for waterborne paints – theoretical and practical aspects. *Progress in Organic Coatings* 37, 161-167.
- Reuter, H., 1983. Reinigen und Desinfizieren im Molkereibetrieb. *Stand des Wissens und der Technik. Chemie Ingenieur Technik* 55, 293-301.
- Rodríguez, M., Osés, J., Ziani, K., Maté, J.I., 2006. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International* 39, 840-846.
- Sakiyama, T., Toyomasu, T., Nagata, A., Imamura, K., Nakanishi, K., Takahashi, T., Nagai, T., 1998. Fouling and cleaning of stainless steel surface: adsorption and desorption behavior of bovine serum albumin and gelatin. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 31, 208–213.
- Sava, N., van der Plancken, I., Claeys, W., Hendrickx, M., 2005. The kinetics of heat-induced structural changes of β -lactoglobulin. *Journal of Dairy Science* 88, 1646–1653.

- Saikhwan, P., Geddert, T., Augustin, W., Scholl, S., Paterson, W.R., Wilson, D.I., 2006. Effect of surface treatment on cleaning of a model food soil. *Surface and Coatings Technology* 201, 943–951.
- Santos, O., Nylander, T., Schillén, K., Paulsson, M., Trägårdh, C., 2006. Effect of surface and bulk solution properties on the adsorption of whey protein onto steel surfaces at high temperature. *Journal of Food Engineering* 73, 174–189.
- Schlüssler, H.-J., 1970. Zur Reinigung fester Oberflächen in der Lebensmittelindustrie. *Milchwissenschaft* 25, 133-145.
- Schlüssler, H.-J., 1976. Zur Kinetik von Reinigungsvorgängen an festen Oberflächen. *Brauwissenschaft* 29, 263-268.
- Schmidt, R. H., 1997. Basic Elements of Equipment Cleaning and Sanitizing in Food Processing and Handling Operations, Food Science and Human Nutrition Department, 1-14.
- Schneider, Y., Zahn, S., Hofmann, J., Wecks, M., Rohm, H. 2007. Acoustic cavitation induced by ultrasonic cutting devices: a preliminary study. *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 117–120.
- Schöler, M., Fuchs, T., Helbig, M., Augustin, W., Scholl, S., Majschak, J.-P. (2009) Monitoring of the local cleaning efficiency of pulsed flow cleaning processes. In: *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning, Austria, Schladming*, 455-463.
- Schöler, M., Föste, H., Helbig, M., Gottwald, A., Friedrichs, J., Werner, C., Augustin, W., Scholl, S., Majschak, J.P., 2012. Local analysis of cleaning mechanisms in CIP processes. *Food Bioprod. Process.* 90, 858–866.
- Schuldt, S., Raak, N., Jaros, D., Rohm, H., 2014. Acid-induced formation of soy protein gels in the presence of NaCl. *LWT- Food Science and Technology* 57, 634-639
- Schraft, R.D., Neugebauer, J.-G., Modrich, K.-U., 1999. Automatisierte In-Prozeß-Reinigung in der Lebensmittelindustrie, Tagungsband HY-PRO 1999, Wiesbaden, 313-322.
- Seetharaman, K., Bertoft, E., 2012. Perspectives on the history of research on starch Part II: On the discovery of the constitution of diastase. *Starch/Stärke* 64, 765-769.
- Singh, J., Kauer, L., McCarthy, O.J., 2007. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - A review. *Food Hydrocolloids* 21, 1-22.
- Spettmann, D., Eppmann, S., Flemming, H.C., Wingender, J., 2008. Visualization of membrane cleaning using confocal laser scanning microscopy. *Desalination* 224, 195–200.
- Sorba, A., Sopade, P.A., 2013. Changes in rapid visco-analysis (RVA) viscosity reveal starch digestion behaviours. *Starch/Stärke* 65, 437–442.
- Sponer, J., 1991. Theoretical estimation of the cavitation threshold for very short pulses of ultrasound. *Ultrasonics* 29, 376–380.
- Stanga, M., 2010. Sanitation: Cleaning and Disinfection in the Food Industry. Wiley-VCH, Weinheim.
- Stiller, S., Gers-Barlag, H., Lergenmueller, M., Pflücker, F., Schulz, J., Wittern, K.P., Daniels, R., 2004. Investigation of the stability in emulsions stabilized with different surface modified titanium dioxides. *Colloids and Surfaces A: 232*, 261–267.
- Tahir, R., Ellis, P.R., Butterworth, P.J., 2010. The relation of physical properties of native starch granules to the kinetics of amylolysis catalysed by porcine pancreatic α -amylase. *Carbohydrate Polymers* 81, 57-62.
- Takahashi, T., Nagai, T., Sakiyama, T., Nakanishi, K., 1996. Desorption Behavior of Deposit Formed from Coffee Drinks on Stainless Steel Surfaces. *Food Science and Technology International* 2, 120–123.
- Takahashi, K., Fukuzaki, S., 2008. Cleanability of titanium and stainless steel particles in relation to surface charge aspects. *Biocontrol Science* 13, 9–16.
- Tan, W.F., Koopal, L.K., Weng, L.P., van Riemsdijk W.H., Norde, W., 2008, Humic acid protein complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 2090-2099.

- Tanaka, A., Hoshino, E., 1999. Study on the substrate specificity of α -amylases that contribute to soil removal in detergents. *Journal of Surfactants and Detergents* 2, 193–199.
- Tamime, A.Y., 2008. *Cleaning-in place: dairy, food and beverage operations*, 3rd ed. ed, 2008. Society of Dairy Technology series. Blackwell Pub, Oxford, UK ; Ames, Iowa.
- Tegge, G., 2004. *Stärke und Stärkederivate*. B.Behr'sVerlag GmbH & Co., Hamburg
- Tolvanen, R., Lunden, J., Horman, A., Korkeala, H., 2009. Pilotscale continuous ultrasonic cleaning equipment reduces *Listeria monocytogenes* levels on conveyor belts. *Journal of Food Protection* 72, 408–411.
- Toure, Y., Mabon, N., Sindic, M., 2013. Soil model systems used to assess fouling, soil adherence and surface cleanability in the laboratory. A review. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment* 17, 527–539.
- Toure, Y., Rouxhet, P.G., Dupont-Gillain, C.C., Sindic, M., 2011. Influence of soluble polysaccharide on the adherence of particulate soils. *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, Crete Island, Greece, 219-226.
- Turner, K., Serantoni, M., Boyce, A., Walsh, G., 2005. The use of proteases to remove protein-based residues from solid surfaces. *Process Biochemistry* 40, 3377–3382.
- Tuladhar T., R., Paterson, W.R., MacLeod, N., Wilson, D.I., 2000. Development of a novel non-contact proximity gauge for thickness measurement of soft deposits and its application in fouling studies. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 78, 935-947.
- Truong, V.-D., Clare, D.A., Catignani, L., Swaisgood, H. E., 2004. Cross-linking and rheological changes of whey proteins treated with microbial transglutaminase. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52, 1170-1176.
- Uthumporn, U., Zaidul, I.S.M., Karim, A.A., 2010. Hydrolysis of granular starch at sub-gelatinization temperature using a mixture of amylolytic enzymes. *Food and Bioproducts Processing* 88, 47-54.
- Van Oss, C.J., 1993. Acid-base interfacial interactions in aqueous media. *Colloids and Surfaces A* 78, 1–49.
- Van Oss, C.J., Good, R. J., Chaudhury, M. K., 1986. The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in 'hydrophobic interactions' between biopolymers and low energy surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 111, 378-390.
- Verwey, E.J., Oberbeek, J.T.G., 1955. Theory of the stability of lyophobic colloids. *Journal of Colloid Science* 2, 1-14.
- Vilinska, A., Rao, H.R., 2011. Surface thermodynamics and extended DLVO theory of *Leptospirillum ferrooxidans* cells adhesion on sulfide minerals. *Minerals & Metallurgical processing* 28, 151-158.
- Visser, J., 1995. Particle adhesion and removal: A review. *Particulate Science and Technology* 13, 169–196.
- Vogt, H., Hesse, M., 1992. Stärkeabbau im Photometer - Experimente für den Biologieunterricht. *MNU* 42, 76-81.
- Von Rybinski, W., 2007. Physical Aspects of Cleaning Processes In: Johansson, I. Somasundaran, P. (Eds.), *Handbook for Cleaning/ Decontamination of Surfaces*. Elsevier, 1-55.
- Wagner, K., Friedrich, S., Stang, C., Bley, T., Schiling, N., Bieda, M., Lasagni, A., Boschke, E., 2014. Initial phases of microbial formation on opaque, innovative anti-adhesive surfaces using a modular microfluidic system. *Engineering in Life Sciences* 14, 76-84.
- Wallhäußer, E., Hussein, M.A., Becker, T., 2012. Detection methods of fouling in heat exchangers in the food industry. *Food Control* 27, 1–10.
- Weidner, M., Holtfreter, A., 2011. *Planen und Delegieren lebensmittelrechtlicher Verantwortung*. B. Behr's Verlag, Hamburg
- Wernersson, E.S., Johansson, E., Håkanson, H., 2004. Cross-contamination in dishwashers. *Journal of Hospital Infection* 56, 312-317.

- Whitehead, K., Smith, L.A., Verran, J., 2008. The detection of food soils and cells on stainless steel using industrial methods: UV illumination and ATP bioluminescence. *International Journal of Food Microbiology* 127, 121–128.
- Whitehead, K., Smith, L.A., Verran, J., 2010. The detection and influence of food soils on microorganisms on stainless steel using scanning electron microscopy and epifluorescence microscopy. *International Journal of Food Microbiology*, 141, 125-133.
- Wildbrett, G., 2006. Chemische Verfahren zur Reinigung und Sterilisation von Aseptikanlagen. *Chemie Ingenieur Technik* 78, 1623–1632.
- Wilson, D.I., 2005. Challenges in cleaning: Recent developments and future prospects. *Heat Transfer Engineering* 26, 51–59.
- Xin, H., Chen, X.D., Özkan, N., 2002a. Cleaning rate in the uniform cleaning stage for whey protein gel deposits. *Food and Bioproducts Processing* 80, 240–246.
- Xin, H., Chen, X.D., Özkan, N., 2002b. Whey protein-based gel as a model material for studying initial cleaning mechanisms of milk fouling. *Journal of Food Science* 67, 2702–2711.
- Xin, H., Chen, X.D., Özkan, N., 2004. Removal of Model Protein Foulant from Metal Surfaces. *AIChE Journal* 50, 1961-1973.
- Yapici, S., Kuslu, S., Ozmethin, C., Ersahan, H., Pekdemir, T., 1999. Surface shear stress for a submerged jet impingement using electrochemical technique. *Journal of Applied Electrochemistry* 29, 185-190.
- Yun, S.-H., Matheson, K., 1990. Estimation of amylose content of starches after precipitation of amylopectin by concanavalin-A. *Starch/Stärke* 42, 302-305.
- Zahn, S., Schneider, Y., Rohm, H., 2006. Ultrasonic cutting of foods: effects of excitation magnitude and cutting velocity on the reduction of cutting work. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 7, 288–293.
- Zahn, S., Wehner, A., Rohm, H., 2012. Influence of the type of gelatinized starch on the soiling of stainless steel. *Journal of Food Engineering*, 111, 186–189.
- Zhao, X., Chen, X.D., 2011. A critical review of basic crystallography to salt crystallization fouling in heat exchangers. In: *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning* (Malayeri, M.R., Müller-Steinhagen, H., Watkinson, A.P.) Create Island, Greece, 188-200.
- Zhao, Q., Wang, S., Müller-Steinhagen, H., 2004. Tailored surface free energy of membrane diffusers to minimize microbial adhesion. *Applied Surface Science* 230, 371–378.
- Zhao, Q., Liu, Y., 2006. Modification of stainless steel surfaces by electroless Ni-P and small amount of PTFE to minimize bacterial adhesion. *Journal of Food Engineering* 72, 266–272.
- Zorita, S., Niquet, C., Bonhoure, J.-P., Robert, N., Tessier, F.J., 2010. Optimisation of a model food mixture using response surface methodology to evaluate the antiadhesive properties of cooking materials. *International Journal of Food Science & Technology* 45, 2494–2501.
- Zúñiga, R.N., Tolkach, A., Kulozik, U., Aguilera, J.M., 2010. Kinetics of Formation and Physicochemical characterization of thermally-induced β -Lactoglobulin aggregates. *Journal of Food Science* 75, E261-E268.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Reinigungswirksame Faktoren im Nassreinigungssystem	2
Abbildung 2.1: Illustration unterschiedlicher Längenskalen bei der Reinigung (nach Akhtar et al., 2010)	7
Abbildung 2.2: Reinigungskarte zur Klassifizierung des Reinigungsbedarf von Schmutzablagerungen (nach Fryer & Asteriadou, 2009)	9
Abbildung 2.3: Schematisches Nassreinigungssystem mit wirksamen Haftkräften	11
Abbildung 2.4: Wechselwirkungspotential zwischen Partikeln (Piorkowski & McClements, 2013)	14
Abbildung 2.5: Einfluss des pH auf die Partikelladung von Molkenproteinsolat (WPI) oder modifizierter Stärke (MS) (Piorkowski & McClements, 2013)	15
Abbildung 2.6: Interaktionsschema zu physikochemischen Einflussfaktoren von Polymerrückständen und deren Reinigungsverhalten	16
Abbildung 2.7: Ladungsverteilung um ein Kolloidteilchen (a) $\text{pH} > \text{IEP}$; (b) $\text{pH} < \text{IEP}$ (Lyklema, 1999)	17
Abbildung 2.8: Irreversible Modifikation der Lebensmittelstruktur durch Trocknen (Stanga, 2010)	17
Abbildung 2.9: Verhältnisse in einer turbulenten Rohrströmung (a) Strömungsprofil und Schubspannung in Wandnähe (b) Strömungswirkung auf ein Partikel in der laminaren Unterschicht (Hauser, 2008)	19
Abbildung 2.10: Trennkraftermittlung durch Regressionsanalyse aus Rückstandsmessung (Beck et al., 2005)	21
Abbildung 2.11: Einfluss diffusiver und fluiddynamischer Effekte auf den Partikeltransport (nach Kim & Digiano, 2009)	22
Abbildung 2.12: Reinigungstechnologien, die zukünftig an Bedeutung gewinnen (nach Krieg et al., 2009)	25
Abbildung 2.13: Darstellung der Membranfiltration in einem Ultraschallbad (Feng et al., 2006)	27
Abbildung 2.14: Reinigungswirkung von Protease und Lipase (Olsen & Falholt, 1998)	29
Abbildung 2.15: Transformation von Stärke in Maltose nach Wirkung von Diastase (a) Simultane Transformation von Stärke in Maltose und einer Serie von Dextrinen und (b) Sukzessive Transformation von Stärke in Maltose und α -Dextrin, folgend in Maltose und β -Dextrin etc. (Seetharaman & Bertoft, 2012)	30
Abbildung 3.1: Schema zur Entwicklung effizienter Reinigungsvorgänge (nach Goode et al., 2013)	31
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer (A) Geschirrspülmaschine, (B) einer Scheuersaugmaschine und (C) eines CIP-Reinigungsprozesses (nach Jurado-Alameda et al., 2003)	33
Abbildung 3.3: Dimensionen einer Fließzelle (l, b, h) mit laminarem Strömungsprofil (nach Bakker et al., 2003)	36
Abbildung 3.4: Illustrationen von hydrodynamischen Messsystemen: (A) Flüssigkeitsstrahlen (B) Fluid Dynamic gauging (Strömungsmessung) und (C) Rotierende Scheibe (Detry et al., 2009)	37

Abbildung 3.5: Reinigungsprofile von drei Schmutzmaterialien (Dürr & Graßhoff, 1999)	41
Abbildung 3.6: Charakteristische Reinigungskurve (Xin et al., 2004)	42
Abbildung 4.1: Fließschema zur Herstellung ausgewählter Polymerrückstände	48
Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der Messzelle eines Partikelladungsdetektor. (1) Zylindrisches PTFE-Probengefäß; (2) oszillierender PTFE-Stößel; (3) Goldelektroden (nach Reuter, 1999)	49
Abbildung 4.3: Modifizierte Wilhelmyplatten-Technik (Stiller et al., 2004)	50
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung eines Dynamischen Differenzkalorimeters (Neumann, 1997)	52
Abbildung 4.5: Glucose-Kalibriergerade	55
Abbildung 4.6: Parallele Plattenfließzelle zur kontinuierlichen Durchführung der Reinigungsversuche	56
Abbildung 4.7: Messkonfigurationen des Fließzellensystems bei der kontinuierlichen Durchführung von Reinigungsversuchen im (A) Durchlauf, (A ₁) Durchlauf mit Schmutzlösungsinjektion und (B) Umlauf	57
Abbildung 4.8: Experimentelle Signalverläufe nach Durchströmung der Fließzelle mit einer angetrockneten Molkenproteinschicht in der Messkonfiguration im Durchlauf (durchgezogene Linie) und Umlauf (gestrichelte Linie)	60
Abbildung 5.1: Elektropherogramme von Proteinschmutzlösungen und Diastase 1: Proteinmarker, 2: Molkenproteinlösung, 3: Molkenproteinlösung mit DTT, 4: Sojaproteinlösung, 5: Sojaproteinlösung mit DDT, 6: Diastase, 7: Caseinmarker	63
Abbildung 5.2: (A) Thermogramm von anhaftender und durch Ultraschall und Gefriertrocknung aufbereiteter Molkenproteinschmutzmatrix und (B) Elektropherogramm von 1%iger Molkenproteinlösung von (a): erhitzte Schmutzttestlösung, (b): erhitzte, angehaftete und durch Ultraschall und Gefriertrocknung aufbereitete Lösung	64
Abbildung 5.3: (A) Wellenlängenscan einer Proteinlösung (1g/kg) und Stärke-Iod-Komplex-Lösung (1g/kg), (B) Photometrische Kalibriergeraden für Protein und verkleisterte Stärke	66
Abbildung 5.4: Photometrische Echtzeit-Quantifizierung von Molkenprotein (schwarz) und Kartoffelquellstärke (grau), welche ins Fließzellensystem mit einer Rate von 100 µg/s injiziert wurde. Volllinien repräsentieren die gemessene Injektionsrate und die Symbole die Gesamtmenge detektierter Molkenproteine oder Stärke. Daten sind der Mittelwert ± Standardabweichung aus n=4 Wiederholungsmessungen.	68
Abbildung 5.5: Einfluss der Polymerart auf (A) die Reinigungsrate und (B) die Reinigungseffizienz in der Messkonfiguration im Umlauf; Molkenprotein (schwarze Linie), Kartoffelquellstärke (graue Linie), Sojaprotein (schwarze Punkte) und native Maisstärke (graue Punkte)	69
Abbildung 5.6: Reinigung angetrockneter Filme aus Molkenprotein (A) und Kartoffelquellstärke (B) von den Stahlplättchen im Durchlaufmodus (unausgefüllte Symbole, siehe Abb.4.7A) und im Umlaufmodus (gefüllte Symbole, siehe Abb. 4.7B). Stahlplättchen wurden in der Fließzelle (gefüllte Kreise) oder im Vorratsbehälter (gefüllte Rechtecke) platziert.	70

Abbildungsverzeichnis	109
Abbildung 5.7: Einfluss Einfluss von Fließrate und Fluidtemperatur (A, B) auf die Reinigungsrate und berechnete Reinigungseffizienz (C, D) in der Messkonfiguration	72
Abbildung 5.8: Reinigungseffizienz partiell hydrolysierter und nativer Maisstärke mittels drei Nachweismethoden detektiert.	74
Abbildung 5.9: pH-Abhängigkeit des Strömungspotentials von Polymerschmutzlösungen. Molkenprotein (Kreise), Sojaprotein (Quadrate), Kartoffelquellstärke (Dreiecke), native Wachsmaisstärke (Rauten)	75
Abbildung 5.10: pH-Abhängigkeit von Molkenprotein-Reinigungsprofilen (A) und des Strömungspotentials und pH der Anschmutzung auf die Reinigungseffizienz $E_{t=2\text{min}}$ von Polymerschmutzlösungen, die bei 55°C angetrocknet wurden (B). Molkenprotein (Kreise), Sojaprotein (Quadrate), Kartoffelquellstärke (Dreiecke), Wachsmaisstärke (Rauten)	76
Abbildung 5.11: Einfluss der Lifshitz-van der Waals (LW) freien Oberflächenenergie des Polymers bei pH 6 auf die Reinigungseffizienz. Molkenprotein (Kreise), Sojaprotein (Quadrate), Kartoffelquellstärke (Dreiecke), native Wachsmaisstärke (Raute)	78
Abbildung 5.12: (A) Elektrophoretische Auftrennung unterschiedlich lang erhitzter (80°C) 1%iger Schmutzlösungen aus Molkenprotein (B) und Reinigungsprofile von unterschiedlich lang erhitzten Molkenproteinschmutzlösungen, die bei 55°C angetrocknet wurden	80
Abbildung 5.13: Hydrolyseprofile von enzymbehandelten Stärkelösungen bei 25°C bestimmt durch DE-Wert (A) und Drehmomentenmessung (B). Wachsmaisstärke (Quadrate); Maisstärke (Rauten); Kartoffel (Kreise); Weizen (Dreiecke)	82
Abbildung 5.14: Einfluss des DE-Wertes auf die Löslichkeit (A) und Oberflächenspannung partiell hydrolysierter Stärken (B). Wachsmaisstärke (Quadrate); Maisstärke (Rauten); Kartoffel (Kreise); Weizen (Dreiecke)	84
Abbildung 5.15: (A) Reinigungseffizienz $E_{t=2\text{min}}$ partiell hydrolysierter und angetrockneter 1%iger Stärkenlösungen in Abhängigkeit des DE-Wertes (A) und der Löslichkeit (B); Wachsmaisstärke (Quadrate); Maisstärke (Rauten); Kartoffel (Kreise); Weizen (Dreiecke)	86
Abbildung 5.16: Elektropherogramme von mit mTGase inkubierter 1 %iger Molkenproteinlösung (A) und Caseinlösung (B) für unterschiedliche Inkubationszeiten	87
Abbildung 5.17: Reinigungseffizienzen $E_{t=2\text{min}}$ (%) von Rückständen aus Stärke und 15 min hydrolysierten Dextrinrückständen nach Anwendung von Diastaselösungen unterschiedlicher Konzentration (A) und Reinigungszeit (B)	88
Abbildung 5.18: Reinigungseffizienzen $E_{t=60\text{min}}$ (%) von Rückständen aus Stärke und 15 min hydrolysierten Dextrinrückständen mit Molmassen von etwa 4×10^3 g/mol	89
Abbildung 5.19: Schematische Modellvorstellung zur Differenzierung des Reinigungsbedarfs von kohäsiven Stärke- oder Proteinrückständen auf Stahl anhand des Schmutzcharakters. Zetapotential (ζ), LW Oberflächenenergie (γ^{LW}), Molmasse (M)	91

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Charakteristika von Lebensmittelablagerungen (nach Schmidt, 1997)	10
Tabelle 2.2: Beispiel Reinigungsplan (nach Krüger & Zschaler, 2010)	24
Tabelle 3.1: Auf Stahloberflächen eingesetzte Modellverschmutzungen auf Protein- und Stärkebasis	35
Tabelle 4.1: Pipettierschema für das Trenn- und Sammelgel	54
Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung der Schmutzpräparate	62
Tabelle 5.2: Wiederfindungsraten von Molkenprotein nach unterschiedlichen Anhaftungstemperaturen im Trockenschrank für 1h und Ultraschallablösung	65
Tabelle 5.3: Methodenvergleich zur Detektion der Reinigungseffizienz	73
Tabelle 5.4: Einfluss der Vorerhitzung von Schmutzlösungen auf die thermischen Eigenschaften und die Reinigungseffizienz $E_{t=2\text{min}}$ der Polymerrückstände	79

Anhang

Tabelle A.1: Für SDS-Page verwendete Lösungen

Lösungen zur Gelherstellung			
Acrylamidlösung	13,095 g	Acrylamid	Carl Roth GmbH & Co.KG, Karlsruhe, Deutschland
	0,405 g	Methylenbisarylamid	Carl Roth GmbH & Co.KG, Karlsruhe, Deutschland
Trenngelpuffer pH 8,8	236,4g	Tris (hydroxymethyl)- aminomethan (Tris) dest. H ₂ O	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
	auf 1000 mL auffüllen pH-Wert einstellen	6 N HCl	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Sammelgelpuffer pH 6,8	39,4 g	Tris	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
	auf 1000 mL auffüllen pH-Wert einstellen	dest. H ₂ O 6 N HCl	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
SDS-Lösung	28,63 g auf 1000 mL auffüllen	Natriumdodecylsulfat dest. H ₂ O	Merck Schuchard, Hohenbrunn, Deutschland
TEMED-Lösung	116,29 g auf 100 mL auffüllen	Tetra-Methyl-Ethylen- Diamin	Amersham Biosciences AB, Uppsala, Schweden
APS-Lösung	500 mg	Ammoniumpersulfat (APS)	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
	500 µL	dest. H ₂ O	
Lösungen zur Probenvorbereitung			
Harnstofflösung	3,6 g	Harnstoff	Serva Electrophoresis GmbH, Heidelberg, Deutschland
	auf 10 mL auffüllen	dest. H ₂ O	
DTT-Lösung	0,03 g	Dithiothreitol	Serva Electrophoresis GmbH, Heidelberg, Deutschland
	200 µL	dest. H ₂ O	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland

weiter auf der nächsten Seite

Tabelle A.1: Fortsetzung

Lösungen zur Probenvorbereitung			
Probenpuffer pH 8,0	4,84 g	Tris	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
	0,03 g	Ethylendiamintetraessig-säure (EDTA)	Sigma-Aldrich Co., St. Louis USA
	1,0 g	Natriumdodecylsulfat (SDS)	Merck Schuchard, Hohenbrunn, Deutschland Darmstadt,
	13,8 mL	Glycerol (87 %)	Carl Roth & Co.KG, Karlsruhe, Deutschland
	0,01 g auf 50 mL auffüllen pH-Wert einstellen	Orange G dest. H ₂ O 6 N HCl	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland GE Healthcare Bio-Sciences Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Lösungen zur Gelfärbung			
Färbelösung	500 mg	Coomassie Brilliant Blue R-250	Serva Elektrophoresis GmbH, Heidelberg, Deutschland
	400 mL	Methanol (98%)	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
	100 mL auf 1500 mL auffüllen	Eisessig dest. H ₂ O	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
Entfärbelösung	500 mL	Ethanol	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
	100 mL	Eisessig	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
	auf 2000 mL auffüllen	dest. H ₂ O	
sonstige Lösung			
Laufpuffer	30,28 g	Tris	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
	144,13 g	Gycin	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
	10 g	SDS	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
	auf 1000 mL auffüllen	dest. H ₂ O	

Publikationsliste

Beiträge in Fachzeitschriften:

- Jaros, D., Jacob, M., Otto, C., Rohm, H., 2010. Excessive cross-linking of casein by microbial transglutaminase and its impact on physical properties of acidified milk gels. *International Dairy Journal* 20, 321-327
- Otto, C., Zahn, S., Rost, F., Zahn, P., Jaros, D., Rohm, H., 2011. Physical methods for cleaning and disinfection of surfaces. *Food Engineering Reviews* 3, 171-188
- Ardelean, A., Otto, C., Jaros, D., Rohm, H., 2012. Transglutaminase treatment to improve physical properties of acid gels from enriched goat milk. *Small Ruminant Research* 106, 47-53
- Muranyi, IS, Otto, C., Pickardt C., Koehler, P., Schweigert-Weisz, U., 2013. Microscopic characterisation and composition of proteins from lupin seed (*Lupinus angustifolius* L.) as affected by the isolation procedure. *Food Research International* 54, 1419-1429
- Otto, C., Zahn, S., Plenker, J., Rohm, H., 2014. Application of a flow cell for the comparative investigation of the cleaning behavior of starch and protein. *Journal of Food Engineering* 131, 1-6
- Otto, C., Zahn, S., Hauschild, M., Babick, F., Rohm, H., 2016. Comparative cleaning tests with modified protein and starch residues. *Journal of Food Engineering* 178, 145-150
- Otto, C., Zahn, F., Müller, Rohm, H., 2016. Comparative cleaning tests with partially hydrolyzed starch residues. Submitted to *Journal of Food Engineering*

Vorträge:

- Otto, C., Hauschild, M., Zahn, S., Rohm, H., 2014. Comparative cleaning tests of modified protein and starch residues. 28th EFFoST Conference, Uppsala
- Otto, C., Katzer M., Zahn, S., Rohm, H., 2014. Reinigungsverhalten hydrolysierter und vernetzter Polymerrückstände. 7. GDL-Kongress, Frankfurt/Rodgau
- Otto, C., Zahn, S., Rohm, H., 2015. Differenzierung des potenziellen Reinigungs-verhaltens polymerer Schmutzmatrizes. 8. VVD-Tagung, Dresden/Radebeul