

12467

MINISTERIE VAN LANDBOUW
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek
Centrum voor Landbouwkundig Onderzoek — Gent
PROEFSTATION voor ZEEVISSERIJ
OOSTENDE
Directeur : P. HOVART

Detergerend Vermogen en
Koncentratiebepaling van
Reinigingsprodukten voor de
Visserijnijverheid

door



Vlaams Instituut voor de Zee
Flanders Marine Institute

W. Vyncke

Instituut voor Zeewetenschappelijk onderzoek
Institute for Marine Scientific Research
Prinses Elisabethlaan 69
8401 Brédene - Belgium - Tel. 059 / 80 37 15

OVERDRUK UIT : MEDEDELINGEN RIJKSFACULTEIT LANDBOUW-
WETENSCHAPPEN GENT, 1966, XXXI, nr. 2.



Met vriendelijke groeten

P. HOVART.

DETERGEREND VERMOGEN EN KONCENTRATIEBEPALING VAN REINIGINGSPRODUKTEN VOOR DE VISSERIJNIJVERHEID

door

W. Vyncke

Met het oog op de kwaliteit en de houdbaarheid van vis is een regelmatige en doeltreffende reiniging en desinfectie van de bevuilde oppervlakten een absolute noodzakelijkheid. Door de bijzondere aard van het visvuil, dat overwegend uit vislijm bestaat, stelt de reiniging talrijke problemen. In een vorige publikatie (1) werd hierop gewezen en werd tevens een overzicht gegeven van de verschillende reinigings- en desinfectieprodukten en -technieken, hun vóór- en nadelen en hun aanwendingsmogelijkheden.

Op twee domeinen worden momenteel de mogelijkheden om snelle en doeltreffende reinigingstechnieken in te voeren onderzocht, nl. voor de reiniging van de scheepsruimen na het lossen van de vis en voor de reiniging van de duizende nieuwe polyethyleen verkoop- en transportrecipiënten (*). Om economische redenen wordt in beide gevallen gedacht aan een recirkulatiesysteem, dat toelaat detergens en kalorieën te besparen.

Vooraleer de eigenlijke technieken te bestuderen, is het echter noodzakelijk na te gaan welke detergentia het meest geschikt zijn en welke de optimale temperatuur en concentratie zijn. Ten aanzien van de concentratie is het daarenboven noodzakelijk te kunnen beschikken over een snelle en eenvoudige methode die toelaat de hoeveelheid detergens in oplossing kontinu te bepalen en op peil te houden.

In deze bijdrage worden de eerste resultaten van dit onderzoek weergegeven. Vooreerst werden proefnemingen op het detergerend vermogen uitgevoerd, vervolgens werden de methoden die in

(*) Te Oostende dienen dagelijks 2.200 à 5.500 vismijnrecipiënten gereinigd te worden.

aanmerking kunnen komen om de concentratie te bepalen, nader onderzocht. Op te merken valt dat uitsluitend gewerkt werd met commerciële produkten.

1. Proeven op het detergerend vermogen

Om de doeltreffendheid van bepaalde reinigingsprodukten en -technieken na te gaan, dient men het reinigingseffekt te kunnen bepalen. Visuele observatie is zeer subjektief en onnauwkeurig en de jongste jaren werd dan ook een grote inspanning gedaan om betrouwbare objectieve methoden op punt te stellen.

Meestal worden bakteriologische methoden toegepast. Het aantal bacteriën van de oplossing of van de oppervlakte („swab test”) vóór en na de reiniging wordt bepaald. Men veronderstelt dat het aantal bacteriën evenredig is met de hoeveelheid aanwezig vuil. Hoe minder bacteriën na de reiniging waargenomen worden, des te sterker het reinigingseffekt was. Met deze methode wordt terzelfdertijd ook het desinfectie-effekt bepaald. De voornaamste nadelen van deze techniek liggen in het feit dat enkel de levende bacteriën bepaald worden en dat niet altijd een inzicht gegeven wordt in de werkelijke „fysische” reinheidstoestand van het oppervlak (2).

Ook radioisotopen kunnen gebruikt worden, o.a. p^{32} , Ca^{45} , S^{35} , Na^{24} en C^{14} . Deze isotopen worden vooraf met het vuil vermengd; na reiniging wordt de residuele radioactiviteit gemeten. Volgens Seiberling en Harper (3) zou dit de meest gevoelige en nauwkeurige methode zijn. Ook met p^{32} gemerkte bacteriën worden gebruikt (4).

Fluorescerende verbindingen kunnen eveneens aangewend worden. Deze produkten worden vooraf met het vuil vermengd; na reinigen en spoelen wordt de oppervlakte onder UV-licht waargenomen. Overblijvend vuil geeft een bepaalde fluorescentie (5).

Maxcy en Shahani (6) stellen tenslotte als maatstaf voor het reinigingseffekt voor de opname van vuilnisdeeltjes door de reinigungsoplossing turbidimetrisch te bepalen of het stikstofgehalte van deze laatste te doseren.

Deze methoden vergen echter zeer gespecialiseerde apparatuur. Er werd dan ook gepoogd een techniek vast te leggen die op relatief eenvoudige wijze een klaarder inzicht in het wasvermogen van reinigingsmiddelen voor de visserijnijverheid zou kunnen geven, en die vooral een goede vergelijking tussen de diverse produkten zou mogelijk maken.

Na talrijke voorproeven bleek volgende techniek geschikt te zijn om aan beide vooropstellingen te voldoen. Zij werd toege-

past op twee materialen die veelvuldig in de visserij gebruikt worden nl. aluminium-magnesium-siliciumlegering (scheepsruimen en transportbakken) en lage druk polyethyleen (verkoop- en transportkisten).

Op plaatjes van 10×3 cm van beide materialen werd 1 druppel (ca 7 mg) visvuil aangebracht. Het betrof een uit verkoop-recipienten gekollekteerd mengsel van slijm, bloed en visvocht afkomstig van kabeljauw. Ditzelfde mengsel werd voor alle experimenten gebruikt. Daar de proeven niet in éénmaal konden uitgevoerd worden, werd de nodige voorraad bij -35°C bewaard tot gebruik.

Het visvuil werd in een droogstoof bij 105°C volledig op de plaatjes aangedroogd.

Zes plaatjes werden dan vastgeklemd op een draaikop van bijzondere konstruktie; deze draaikop was verbonden aan een elektromotor, voorzien van een toerenteller-totalisator (fig. 1).

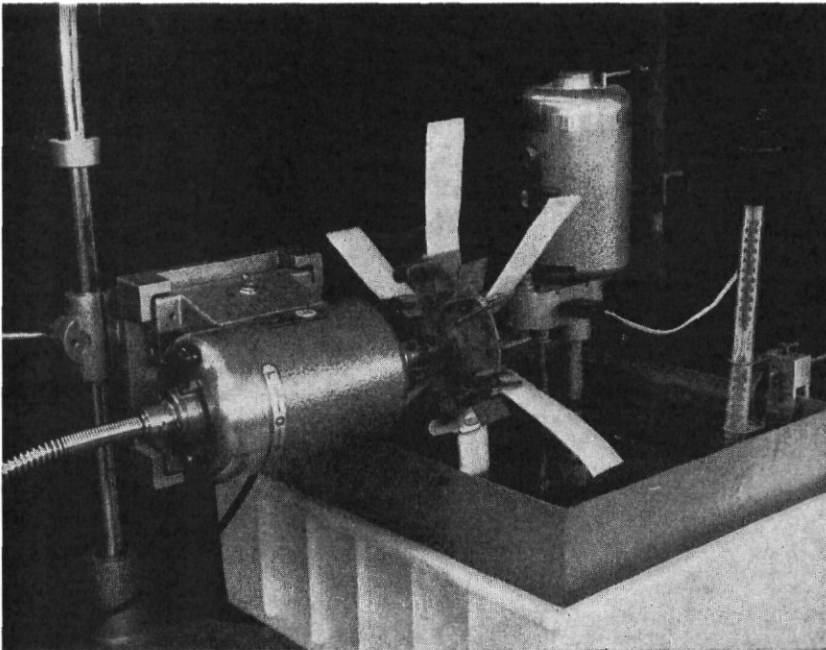


Fig. 1. Apparaat voor de bepaling van het detergerend vermogen.

De snelheid werd geregeld op 35 toeren per minuut. Bij iedere omwenteling dompelden de plaatjes in een reinigingsoplossing dat thermostatisch op 60°C gehouden werd. Uit onderzoekingen in het buitenland uitgevoerd is nl. gebleken dat een temperatuur van 50 à 70°C als optimaal kan worden beschouwd (2) (7).

TABEL 1

Detergerend vermogen van 10 detergentia (uitgedrukt in aantal toeren)

Produkt en concentraties	Aktieve alkaliteit % (*)	pH 1 %-opl. (20° C)	Alumi- nium	Polye- thyleen	Opmerkingen	
Oakite 62	0,5 %	39,58	12,25	120	38	Eerst witte rand rond vuil
	1 %			99	28	Aluminium aangetast
	2 %			69	37	
P ₃ Mepa	0,5 %	19,43	11,90	79	69	
	1 %			39	34	
	2 %			29	31	
Oakite 20	0,5 %	32,04	11,80	60	55	
	1 %			42	43	
	2 %			61	48	
Oakite General Cleaner	0,5 %	22,04	10,65	88	82	
	1 %			80	75	
	2 %			54	50	
Lustrynt 71	0,5 %	17,69	11,40	178	138	
	1 %			177	91	
	2 %			98	43	
P ₃ Zn	0,5 %	4,50	9,65	139	43	
	1 %			102	37	
	2 %			98	33	
Prepa	0,5 %	0,50	8,85	1.449	1.387	
	1 %			1.152	1.269	
	2 %			984	1.024	
Teepol CH 31	0,5 %	—	8,45	> 2.000	> 2.000	Na 2.000 toeren 3 pl. zuiver
	1 %			> 2.000	> 2.000	
	2 %			> 2.000	> 2.000	
Nonidet BX	0,5 %	—	8,30	> 2.000	> 2.000	± onveranderd
	1 %			> 2.000	> 2.000	
	2 %			> 2.000	> 2.000	
By-Prox	0,5 %	—	7,60	> 2.000	> 2.000	3 pl. zuiver na 2.000 T 4 pl. » » »
	1 %			> 2.000	> 2.000	
	2 %			> 2.000	> 2.000	
Water 60° C	—			> 2.000	> 2.000	2 pl. » » »

(*) Uitgedrukt in % Na₂O; titratie met H₂SO₄ 0,1 N t.o.v. phenolphtaleïne (pH 8,75).

Het aantal toeren werd genoteerd, waarbij minstens vijf plaatjes volledig schoon waren. Wanneer dit niet het geval was, dan werd de proef om praktische redenen aan 2.000 toeren stopgezet.

Deze techniek werd toegepast op 10 reinigingsmiddelen, waarbij telkens drie concentraties (0,5; 1 en 2 %) getest werden.

Uit de resultaten die vermeld zijn in tabel 1, blijkt dat er een groot verschil bestaat tussen produkten met een duidelijk actieve alkaliteit ($\text{pH} > 8, 7$) en de andere. Deze niet alkalische produkten bereikten allen een aantal toeren van boven de 2.000. Het reinigingsmiddel Prepa wijst hier eveneens op. Het kan worden aangezien als een limietprodukt : het aantal toeren ligt nog tamelijk hoog, zonder evenwel 2.000 te bereiken. Boven $\text{pH} 9$ is het aantal toeren daarentegen betrekkelijk laag. Dit duidt er op dat produkten met actieve alkaliteit het grootste detergerend vermogen op het visvuil hebben. Tussen de verschillende alkalische produkten onderling kon echter geen scherp onderscheid vastgesteld worden.

Bij de proeven viel ook op dat in de gegeven omstandigheden het polyethyleen zich gemakkelijker liet reinigen dan het aluminium. Verder kon worden vastgesteld dat het reinigend vermogen meestal groter was bij stijgende concentratie, alhoewel de verhoging niet in evenredigheid verliep. Voor de meeste produkten kan voor het detergerend vermogen als optimale concentratie 1 % opgegeven worden.

Bij deze proefnemingen moeten evenwel volgende bemerkingsen gemaakt worden. Eerst en vooral werd enkel gewerkt met visvuil afkomstig van magere vis (kabeljauw), ook de bevuiling door vette vissen (bv. haring) zal echter tijdens volgende experimenten dienen bestudeerd te worden.

Tenslotte kan opgemerkt worden dat de resultaten van deze proeven over het detergerend vermogen betrekking hebben op *reiniging zonder grote uitwendige mechanische energie (borstelen of bespuiten)*.

2. Het bepalen van de concentratie

Wanneer een recirkulatie-systeem gebruikt wordt (bv. in een kistenwasmachine), zal de detergensoplossing door hoeveelheden vóórspoelwater en aanwezig vuil stilaan verdund of gedesactiveerd worden. Met het oog op het op peil houden van de sterkte van het bad is het dan ook noodzakelijk de concentratie op een vlugge en betrouwbare wijze te kunnen bepalen.

Voor deze bepaling kan aan verschillende technieken gedacht worden. Dit kan namelijk gebeuren door één van de bestanddelen te doseren, bv. het chloor voor de chloorhoudende detergentia, de kwaternaire ammoniumbasen waar deze aanwezig zijn enz. Verder kan de concentratie van de veel gebruikte alkalische reinigingsoplossingen door zuur-base-titratie gevolgd worden.

Het nadeel van deze technieken ligt echter in het feit dat de bepaling diskontinu gebeurt en tevens niet geschikt is voor automatische regeling van de detergenstoevoer. De zuur-base-titratie

kan daarenboven niet uitgevoerd worden op neutrale reinigingsoplossingen.

Als continue bepalingmethoden komen in aanmerking de pH en de elektrische weerstand (of geleidbaarheid) van de oplossing. Beide methoden werden tijdens de proefnemingen onderzocht; om onder bedrijfsomstandigheden te werken, werd telkens leidingswater aangewend voor de verdunningen.

Uit deze experimenten bleek eerst en vooral dat de pH-waarden bij verdunning weinig afnemen. Dit is ongetwijfeld te wijten aan de bufferende werking van componenten zoals het natriumbicarbonaat. De pH is dan ook niet zeer geschikt om de concentratie te bepalen.

Met de konduktometrische bepaling werden echter wel gunstige resultaten bekomen. In tabel 2 is de specifieke weerstand van 16 produkten bij een concentratie van 2; 1; 0,50 en 0,25 % weergegeven. De metingen werden verricht met een konduktometer Metrohm E382, voorzien van een meetcel met een konstante van $0,63 \text{ cm}^{-1}$.

TABEL 2
Specifieke weerstand van reinigingsoplossingen
bij vier concentraties (20° C)

Produkt	pH 1 % opl. (20° C)	Aktieve alkaliteit %	Specifieke weerstand (in ohms)			
			2 %	1 %	0,50 %	0,25 %
Oakite 62	12,25	39,58	18,6	34,1	65,7	132,9
Oakite 24	12,10	26,97	27,8	51,2	101,7	214,9
P ₃ Mepa	11,90	19,43	64,4	124,6	256,7	513,5
Oakite 20	11,80	32,04	42,0	76,9	148,8	294,2
Lustrynet 71	11,40	17,69	62,6	116,6	222,0	409,2
Oakite 61 A	10,95	14,57	77,4	139,0	241,7	442,2
Oakite Gen. Cleaner	10,65	22,04	49,8	88,3	159,6	290,0
Oakite Chlortergent	10,55	24,36	49,3	86,6	153,2	281,4
P ₃ Zn	9,65	4,50	70,3	127,0	233,8	426,6
Savox Special	9,45	3,62	101,9	176,2	306,5	534,0
Prepa	8,85	0,50	120,0	215,1	366,5	646,2
Lustrynet L	8,75	—	749,7	940,1	1071,2	1140,7
Teepol CH 31	8,45	—	821,6	979,6	1072,8	1129,7
Oakite Aluminium Cleaner	8,40	—	726,8	998,6	1082,3	1153,4
Nonidet BX	8,30	—	1055,4	1132,9	1166,0	1186,6
By-Prox	7,60	—	771,8	957,5	1090,2	1161,3
Stadswater	7,30		1219,8			

Uit deze waarnemingen blijkt vooreerst, dat de specifieke weerstand (of geleidbaarheid) een goede methode is om het concentratieverval te volgen (fig. 2).

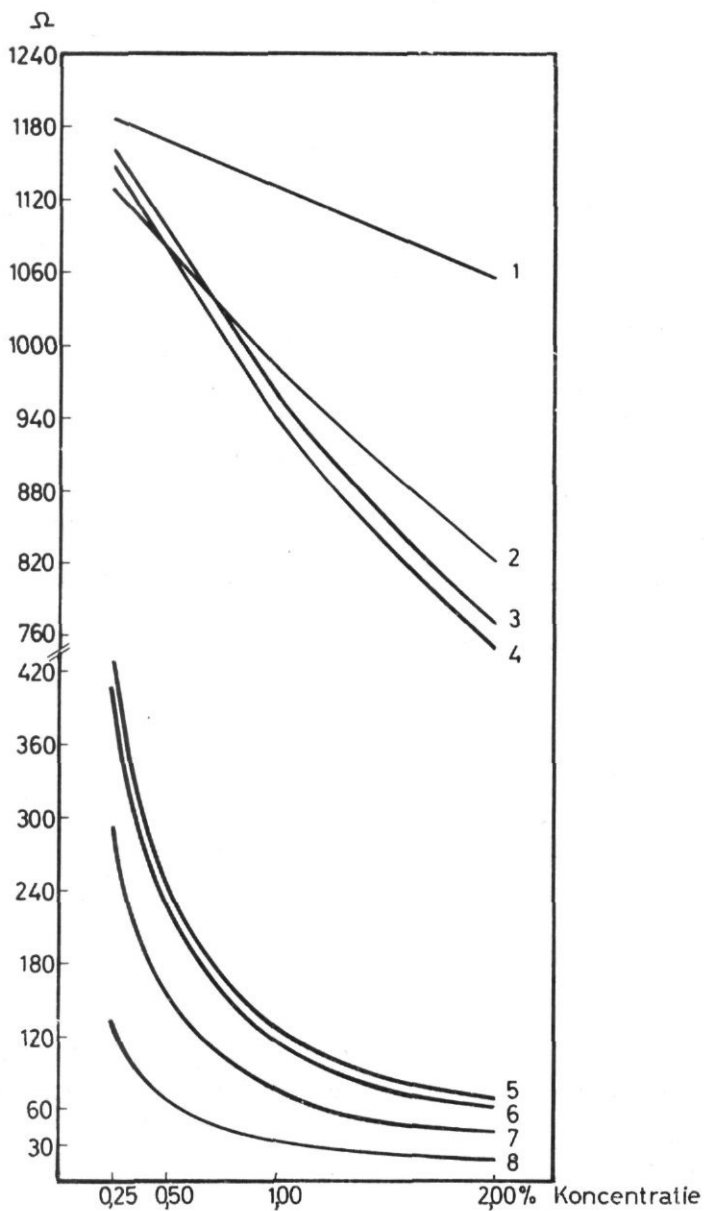


Fig. 2. Verband specifieke weerstand — concentratie van 8 detergentia (1: Nonidet BX; 2: Teepol CH31; 3: By-Prox; 4: Lustrynet L; 5: P₃Zn; 6: Lustrynet 71; 7: Oakite 20; 8: Oakite 62).

Er werd vastgesteld dat het verband tussen concentratie en specifieke weerstand voor de alkalische produkten in het gebied 0,25 à 2 % bij benadering weergegeven wordt door de machts-funktie

$$y \cdot x^{0,88} = Cste \quad (a)$$

waarbij y = specifieke weerstand in ohms en x = concentratie in %. De konstante hangt van het produkt af. Op te merken valt dat wanneer de funktie wordt uitgezet op dubbellogaritmisch papier een rechte lijn wordt bekomen, waarvan de richtingscoëfficiënt overall bij benadering dezelfde is.

Voor produkten zonder noemenswaardige alkaliteit wordt de specifieke weerstand veel groter en beantwoordt daarenboven niet meer aan de funktie (a). De grens ligt ongeveer bij pH 8,75 (gelegen in het omslaggebied van phenolphthaleïne) en stemt aldus goed overeen met de grens voor actieve alkaliteit. Voor niet-alkalische produkten (bv. neutrale detergentia) wordt het verband concentratie-specifieke weerstand ongeveer rechtlijnig; enkel boven de 1 % wordt nog een lichte afwijking (kromming) vastgesteld.

Met behulp van de specifieke weerstand kan dan ook de concentratie van de niet-alkalische detergentia bepaald worden en dit in tegenstelling met de pH-bepaling of de zuurtitratie.

Invloed van het visvuil op de konduktometrische concentratiebepaling

De vraag kan echter gesteld worden of, behalve de verdunning, de vuilniskomponenten zelf een invloed hebben op de specifieke weerstand van de detergensoplossing.

De hoeveelheid « visvuil » die per tijdseenheid in de oplossing terecht komt, is afhankelijk van vele factoren, o.m. de hoeveelheid en de soort vis die in de recipiënten gebracht werden en de verblijfsduur ervan vóór de reiniging, de reinigingsduur (hoeveelheid oplossing die met het recipiënt in aanraking komt), het al dan niet voorspoelen enz. Uit oriënterende proeven is echter gebleken dat met een hoeveelheid visvuil van de grootteorde van 2 ml per liter reinigingsoplossing (0,2 %) mag rekening worden gehouden wanneer de kisten niet voorgespoeld werden.

Een reeks aanvullende proeven over de invloed van het visvuil op de concentratiebepaling werd op vier detergentia als volgt doorgevoerd. Aan de detergens-oplossingen van 1 % werd respectievelijk 0,2 (1 ml op 500 ml) en 2 % (1 ml op 50 ml) visvuil toegevoegd. Te noteren valt uit fig. 2 dat de kleine verdunning van de blanco mag worden verwaarloosd.

Uit de resultaten die weergegeven zijn in tabel 3, blijkt, dat het visvuil, zoals te verwachten, de elektrische weerstand van water doet dalen door het inbrengen van elektrolyten.

TABEL 3
Invloed van het visvuil op de specifieke weerstand
van detergensoplossingen (in ohms)

Produkt	Blanko (1 % opl)	+ 0,2 % visvuil	+ 2 % visvuil
By Prox	957,5	933,8	859,5
P ₃ Mepa	124,6	125,3	132,9
Lustrynet 71	116,6	117,2	121,0
Oakite 62	34,1	34,7	36,6
Stadswater	1.219,8	1.202,4	1.022,3

Bij het neutraal detergens By-Prox wordt eveneens een daling waargenomen; deze daling is echter minder uitgesproken: een deel van het vuil wordt dus gedesactiveerd.

Bij de alkalische detergentia wordt het tegenovergestelde bekomen: een lichte stijging van de elektrische weerstand grijpt plaats. Dit is te wijten aan een gedeeltelijke neutralisatie van de sterk geleidende ionen, zoals OH^- en CO_3^{--} ; deze stijging is des te sterker naarmate de alkaliteit lager ligt.

Wanneer echter de gegevens van tabel 3 vergeleken worden met deze van tabel 2, dan kan worden vastgesteld dat de verdunning een veel gevoeliger verschil in specifieke weerstand geeft dan het toevoegen van visvuil. Dit laatste stoort dan ook slechts in kleine mate de konduktometrische concentratiebepaling.

SAMENVATTING

Twee reeksen proefnemingen zijn beschreven. In de eerste reeks werd het detergerend vermogen van 10 commerciële detergentia getest op aluminium en lage druk polyethyleen bij drie verschillende concentraties. Een eenvoudige methode werd hiervoor op punt gesteld. Eén druppel «visvuil» werd op aluminium en polyethyleen plaatjes aangedroogd; deze werden dan op een draaikop van bijzondere konstruktie bevestigd en rondgedraaid in een detergensbad van de gewenste concentratie op 60° C gehouden. Het aantal toeren nodig om de plaatjes te reinigen werd als index voor het detergerend vermogen genomen.

Uit de proefnemingen is gebleken dat alkalische produkten de beste resultaten gaven en dat in de gegeven omstandigheden polyethyleen gemakkelijker te reinigen was dan aluminium.

In de tweede reeks proefnemingen werden de methoden onderzocht die in aanmerking komen om de concentratie van detergensoplossingen te bepalen en te regelen. De elektrische weerstand van de oplossing bleek het meest geschikt te zijn. Voor de alkalische detergentia kon in het gebied 0,5 à 2 % een machtsfunctie bepaald worden die het verband elektrische weerstand — concentratie weergeeft. Voor neutrale detergentia daarentegen was dit verband ongeveer rechtlijnig. Het toevoegen van «visvuil» bleek de nauwkeurigheid van de methode weinig te beïnvloeden.

SUMMARY

Detergency power and determination of concentration of detergents used in the fish trade

Two series of experiments are described. In the first, the detergency power of 10 commercial detergents was tested on aluminium and low-pressure polyethylene, (both materials widely used in the fish trade) at three different concentrations. A simple method was used; one drop of « fish dirt » was dried on small aluminium and polyethylene plates which were rotated at 30 r.p.m. in a detergent bath of the desired concentration until the spot had disappeared. The temp. was maintained at 60° C. The number of revolutions was used as an index to evaluate the detergency power.

It appeared that products with a pronounced active alkalinity gave the best results and that polyethylene was easier to clean than aluminium.

In the second series of experiments, the methods able to determine and control the concentration of detergents during automatic cleaning operations were studied.

Electrical resistance measurements gave the best results and were found to be related to the concentration by a exponential function when alkaline detergents in the range 0,5 to 2 % were used, the relation being nearly linear for neutral products. Addition of « fishdirt » did not appreciably decrease the accuracy of the method.

LITERATUUR

1. W. VYNCKE — Reiniging en Desinfektie in de Visserijnijverheid — Ministerie van landbouw, Commissie voor Toegepast Wetenschappelijk Onderzoek in de Zeevisserij, Werkgroep Behandeling Vis — Publikatie nr. 16, 1966.
2. W. JENNINGS — An interpretive review of detergency for the food technologist — *Food Technology*, **873**, 1963.
3. D. SEIBERLING en W. HARPER — Evaluation of the cleanability of CIP automatic valves — *Journal of Dairy Science*, **39**, 919, 1956.
4. G. HAYS, J. BURROUGHS en D. JOHNS — The cleanability of materials in contact with dairy products — *Journal of Milk and Food Technology*, **21**, 68, 1958.
5. J. HARRIS — Detergency Evaluation and Testing — Interscience Publishers, New York, 1954.
6. R. MAXCY en K. SHAHANI — Evaluation of circulation cleaning of welded pipe lines — *Journal of Dairy Science*, **43**, 856, 1960.
7. R. SPENCER — The principles of scientific cleaning for the fish industry — *Food Investigation Leaflet* no. 17, Her Majesty's Stationery Office, London, 1958.

