

Chlordioxid neu erfunden!

DESINFEKTION | In der Trinkwasseraufbereitung weist Chlordioxid viele Vorteile gegenüber anderen Desinfektions-Wirkstoffen auf. Da Chlordioxid-Erzeugungsanlagen eine kostspielige Investition darstellen und nicht universell für alle Brauchwasseranwendungen einsetzbar sind, kommen in Getränkebetrieben oft Desinfektionsmittel zum Einsatz, die im Vergleich zu Chlordioxid weniger wirksam, ökologisch bedenklich oder ökonomisch unvorteilhaft sind. Durch einige Neuentwicklungen ist es gelungen, Chlordioxid als Desinfektionsmittel für den gesamten Produktionsprozess in der Lebensmittel- und Getränkebranche verfügbar zu machen. Dieser Einführung folgen Berichte über die einzelnen Einsatzbereiche.

CHLORDIOXID fand erstmals 1944 in Nordamerika in der Trinkwasseraufbereitung der Gemeinde Niagara Falls (NY) als Chlor-Ersatz Anwendung und trat danach seinen Siegeszug in der Trinkwasserbehandlung, aber vor allen Dingen in der Papierverarbeitenden Industrie an (1–3). Eine ähnliche Entwicklung blieb in der Getränkebranche aus. Gewachsene Ansprüche des Kunden an das Produkt auf der einen und der gesteigerte Kostendruck in der Getränkewirtschaft auf der anderen Seite machen es zwingend notwendig, althergebrachte Reinigungs- und Desinfektionsmethoden zu überdenken. Besonders im Bereich der Desinfektion gibt es eine Vielzahl verschiedener Wirkstoffe, deren Einsatz im Hinblick auf den Ersatz durch Chlordioxid überprüft werden sollte.

■ Chlordioxid im Vergleich

Häufig verwendete Wirkstoffe in der Lebensmittel- und Getränkewirtschaft sind im Bereich der CIP-Desinfektion Halogen-

essigsäuren (u.a. Monobromessigsäure), Peressigsäure (PES), Wasserstoffperoxid, Salicylsäure und neuerdings ein Bernsteinsäure-Derivat (4). In der Stand- und Flächen-desinfektion kommen Quaternäre Ammoniumverbindungen (QAV), Aldehyde oder Biguanidine zum Einsatz. Aktivchlor (Natriumhypochlorit) wird neben PES in der Flaschenreinigungsmaschine eingesetzt. Für besonders sensible Bereiche (z.B. Füller) und Oberflächen werden alkoholische Desinfektionsmittel benutzt.

Neben der gewünschten desinfizierenden Wirkung weisen alle im Einsatz befindlichen Wirkstoffe unerwünschte Nebeneffekte auf.

Aktivchlor ist noch immer das preiswerteste Desinfektionsmittel und zeichnet sich durch sein lückenloses Wirkspektrum und seine niedrigen Einsatzkonzentrationen aus. Allerdings entfaltet Chlor nur in einem begrenzten pH-Bereich seine volle Wirkung, erhöht die AOX-Konzentration im Abwasser und wird durch Ammoniumsalze gezehrt. Weiterhin kann es sehr korrosiv auch gegen Edelstahl wirken und durch Bildung von Chlorphenolen zu geschmacklichen Beeinträchtigungen von Produkten führen (5, 6). Durch eine verhältnismäßig langsame Wirkung kommen Biguanidine und QAV's nur

bei Anwendungen mit längerer Standzeit und bei Temperaturen oberhalb von 15 °C in Betracht (7).

Hydroxybenzoesäuren (z.B. Salicylsäure) sind schlecht wasserlöslich und entfalten ihre biozide Wirkung nur im Sauren (pH < 2,5). Neben der schlechten Löslichkeit, die nur durch einen hohen Anteil an Lösevermittler im Produkt oder Vormischung mit einem sauren Reiniger umgangen werden kann, ist die mikrobielle Wirksamkeit vor allen Dingen gegen (Wild-)Hefen eingeschränkt.

Ähnlich der Salicylsäure ist Bernsteinsäure nur im Sauren wirksam und verliert jegliche mikrobizide Wirkung bereits im neutralen Bereich.

Monobromessigsäure ist die häufigst genutzte der Halogenessigsäuren. Sie weist eine gute Wirkung gegen bierschädliche Organismen auf. Allerdings mit Wirkungslücken gegenüber diversen Hefen (u.a. *Hansenula anomala*). Weitere Nachteile sind die Erhöhung der AOX-Belastung des Abwassers durch das Produkt und seine äußerst toxische Wirkung. Zudem ist die Zukunft der Monobromessigsäure im Rahmen der Bewertung durch die Biozidrichtlinie ungewiss.

Die in der sauren CIP-Desinfektion häufig eingesetzte Peressigsäure besitzt in der Regel auch in der Kälte eine sehr gute breite mikrobiologische Wirkung. Allerdings sind die Ascosporen bildenden Hefen wie *Saccharomyces diastaticus* unempfindlich, selbst gegenüber hohen Peressigsäure-Konzentration (>400 ppm). Außerdem werden Elastomere durch Peressigsäure angegriffen, dies kann zu Undichtigkeiten innerhalb der Anlage führen.

Aufgrund der hohen Zehrung ist die Säure nur begrenzt stapelbar, und aus Sicht des Personals sollte noch die sensorische Belastung genannt werden.

Im Gegensatz zu den Bernsteinsäurederivaten ist Chlordioxid schon seit Jahrzehnten als Desinfektionsmittel erprobt und ist vermutlich der best getestete Wirkstoff, den es zurzeit gibt (2).

Chlordioxid (ClO₂) gehört zu den oxidierenden Bioziden und ist kein metabolischer

Autoren: Dr. Jens Greving, Dr. Bernhard Unrecht und Dr. Christopher Kielbassa, ASI RAL Industrie-reiniger GmbH, Neustadt

Giftstoff. Anders als Aktivchlor oder Ozon reagiert es nur mit sehr reaktionsfreudigen organischen Substanzen, die reduzierte Schwefelgruppen, sekundäre oder tertiäre Amine enthalten.

Daraus resultiert eine geringe Zehrung und eine niedrige Einsatzkonzentration auch bei hoher organischer Belastung des Prozesswassers. Je nach Art der Anwendung genügen 0,5 bis 2 ppm Chlordioxid, um eine desinfizierende Wirkung zu erhalten. Um den Status quo zu halten, reichen Konzentrationen bis 0,2 ppm ClO₂ vollkommen aus. ClO₂ dringt über die Zellwand in das Zytoplasma der jeweiligen Mikroorganismen ein und zerstört diese durch den Abbau lebenswichtiger Aminosäuren.

Dieses oxidative Biozid zeichnet sich durch sein breites Wirkspektrum gegen Bakterien, Hefen, Schimmel, Viren und sogar Sporen aus. Zusätzlich wird nicht nur der Aufbau von Biofilmen verhindert, sondern auch bereits vorhandener mikrobiologischer Belag effektiv abgebaut.

Diese hervorragende Eigenschaft wird bereits für die Entfernung und Vermeidung von Legionella in Trinkwassersystemen oder zum Verhindern von „biofouling“ in Kühltürmen eingesetzt (8). Tabelle 1 fasst die unterschiedlichen Eigenschaften der eingesetzten Desinfektionsmittel zusammen.

Warum nutzt die Lebensmittelindustrie die Vorteile von Chlordioxid nicht flächendeckend?

Einsatz in der Lebensmittel- und Getränkewirtschaft

Bisher standen einem vermehrten Einsatz von Chlordioxid im wesentlichen zwei Hindernisse – eine komplizierte und teure Anlagentechnik sowie ein nicht optimales Herstellungsverfahren – im Weg.

Die gängigste Methode zur Erzeugung von Chlordioxid ist das so genannte Salzsäure-Chlorit-Verfahren. Hier wird Natriumchlorit (NaClO₂) mit einem dreifachen Überschuss an Salzsäure versetzt, um eine Chlordioxid-Lösung zu erzeugen.

Dabei kommt es zu einem starken Chloridioneneintrag in das Prozesswasser. Pro erzeugten ppm Chlordioxid wird das Wasser mit der vierfachen Menge an Chloridionen versetzt. Dies ist besonders bei sauren Prozessen mit geringem Wasseraustausch problematisch, denn je niedriger der pH-Wert und umso hö-

her die Chloridionenkonzentration, desto größer ist die Gefahr der Lochfraßkorrosion. Das ASiRAL-DuoSept-Verfahren räumt die bisher bestehenden Hindernisse aus dem Weg. Zunächst verzichtet das Verfahren auf den Einsatz von Salzsäure.

Die Säurekomponente basiert auf einer anorganischen Säure, der spezielle Aktivoren zugesetzt wurden, um die Reak-

tionsgeschwindigkeit zu beschleunigen und die Ausbeute zu optimieren. Die auf diese Weise hergestellte Chlordioxid-Lösung ist materialverträglich mit den üblicherweise in der Lebensmittelindustrie eingesetzten Werkstoffen sowie für den Einsatz auf Munkadur-Beschichtungen der Firma Munk & Schmitz geeignet. Die Wirksamkeit des aus den neuen Reak-

DESINFEKTIONSMITTEL IM VERGLEICH

Wirkstoff	Antimikrobielle Eigenschaften	Wirkstoffkonzentration	pH-Optimum	Umwelt, Toxikologie
Aktivchlor (Natriumhypochlorit)	breites Wirkungsspektrum, schnelle Wirksamkeit, hohe Zehrung	50 – 100 ppm	4 – 7	AOX-Bildung
Biguanidine	kein lückenfreies Wirkungsspektrum, (Hefen, Schimmelpilze), schnelle Wirksamkeit gegen Bakterien	1000 – 2000 ppm	4 – 9	Giftig für Fische und wirbellose Wasserorganismen, schlecht ausspülbar
QAV	kein lückenfreies Wirkungsspektrum, (gramneg. Bakterien), langsame Wirksamkeit	100 – 200 ppm	5 – 9	Giftig für Fische und wirbellose Wasserorganismen, schlecht ausspülbar
Monobromessigsäure	kein lückenfreies Wirkungsspektrum (Hefen)	800 – 1000 ppm	1,9 – 2,5	AOX-Bildung
Salicylsäure	kein lückenfreies Wirkungsspektrum schwache antibakterielle u. langsame Wirksamkeit	bis 5000 ppm	< 2,5	Kumulation möglich
Peressigsäure	kein lückenfreies Wirkungsspektrum, (Hefen), schnelle Wirksamkeit	400 – 800 ppm	2,5 – 4	kann AOX-Bildung verursachen
Chlordioxid	breites Wirkungsspektrum, schnelle Wirksamkeit, geringe Zehrung	0,5 – 2 ppm	1,5 – 10	keine AOX-Bildung, Chlorphenole werden abgebaut

Tab. 1

MIKROBIZIDE WIRKSAMKEIT DES ASIRAL-DUOSEPT-VERFAHRENS

ASiRAL-Duosept-Verfahren		S23	H2	L150	SaT
		Ausgangskeimzahl pro ml Desinfektionsmittel			
Einsatzkonzentration	Kontaktzeit	6,9 x 10 ⁴	1,6 x 10 ⁶	1,2 x 10 ⁶	1,5 x 10 ⁶
		Überlebendkeimzahlen pro ml Desinfektionsmittel			
2 ppm	10 min	0	1	0	0
	30 min	0	0	0	0
5 ppm	10 min	0	0	0	0
	30 min	0	0	0	0

Tab. 2

Eingesetzte Testkeime: H2 = *Pichia (Hansenula) anomala*, 10 % sporuliert; S23 = *Saccharomyces carlsbergensis*, untergärige Brauereikulturhefe; L150 = *Lactobacillus frigidus*; SaT = *Pediococcus damnosus*

ASIRAL-DUOSEPT IN DER PRAXIS

Einsatzbereiche ASiRAL-Duosept-Verfahren
 CIP-Anlagen (Tanks, Leitungen, Füller)
 Bandschmierung
 Füller (Reinigung und Desinfektion von aussen)
 Flaschenreinigungsmaschine
 Pasteur/Rückkühler

Tab. 3

tionskomponenten erzeugten Chlordioxid wurde durch das Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt in Zusammenarbeit mit Prof. Dr.-Ing. Back bestätigt. In einem quantitativen Suspensionstest wurde die Abtötungseffizienz gegenüber getränkenspezifischen Hefen und Bakterien (vornehmlich aus dem Brauereibereich) hin überprüft. Als Testkeime wurden *Pichia Hansenula anomala* (10% sporuliert), *Saccharomyces carlsbergensis*, *Lactobacillus frigidus* und *Pediococcus damnosus* eingesetzt. Die Bakterien befanden sich in der lag-Phase, wo sie aufgrund fehlender Teilungsnarben eine relativ hohe Desinfektionsmittelverträglichkeit aufweisen.

Das ASiRAL-Duosept-Verfahren zeigte unter den gewählten Testbedingungen bei einer Wirkstoffkonzentration von 2 ppm nach 10 Minuten einen sehr guten Abtötungseffekt (Tabelle 2).

Neben der Prozesschemie wurde auch die Anlagentechnik grundsätzlich überdacht und durch weitere Innovationen verbessert. Nach der üblichen Methode wird die Chlordioxid-Lösung an einer zentralen Stelle hergestellt.

Der Transport der erzeugten Stammlösung zum eigentlichen Einsatzort erfolgt dann über teure, Chlordioxid undurchlässige Verrohrungen. Dort muss diese hochkonzentrierte Stammlösung aufwändig auf die gewünschte Einsatzkonzentration

verdünnt werden. Dabei nimmt man Transportverluste durch die Zehrung der in den Leitungen gestapelten Chlordioxid-Lösung in Kauf. Zudem bedeuten die Konzentratleitungen ein erhöhtes Gefährdungspotenzial für den Betrieb.

Das patentierte ASiRAL-Duosept-Verfahren stellt die benötigte Chlordioxid-Lösung dezentral her. Das bedeutet, dass die beiden Reaktionskomponenten in situ direkt am Ort des Verbrauchs die benötigte Menge an Chlordioxid erzeugen. Dadurch können Transportverluste ausgeschlossen und das Risikopotenzial gesenkt werden. Zusätzlich konnte auf komplizierte und störanfällige Mess- und Regeltechnik verzichtet werden. Die Chlordioxid-Dosierung erfolgt entweder direkt mengenproportional zum Wasserzulauf oder indirekt mengenproportional gekoppelt an ein externes Signal (z.B. Hauptantrieb-Pasteur).

Jenach Anwendung wird ein Batch- oder ein Rohrreaktor eingesetzt. Da der Chlordioxidreaktor jederzeit von Prozesswasser umgeben ist, besteht selbst bei Leckage keine Gefahr.

Durch Weiterentwicklung der Prozessführung und -chemie steht nun ein Verfahren zur Verfügung, das mit maximaler Materialverträglichkeit in zahlreichen Anwendungen eingesetzt werden kann (Tab. 3).

Praxisanwendung

In der Praxis hat sich das ASiRAL-Duosept-Verfahren schon bei unterschiedlichsten Anwendungen bewährt und die Erwartungen bei weitem übertroffen. So ist es zum Beispiel durch den Einsatz von Chlordioxid in der Bandschmierung möglich, neben den Bändern auch den gesamten Nassbereich kontinuierlich in einem sehr guten mikrobiologischen Zustand selbst bei 3-Schicht-Betrieb zu halten.

Dies wird unter anderem durch Untersuchungen der Warsteiner-Brauerei belegt (9). Gerade im Hinblick auf eine aseptische Abfüllung ist Chlordioxid in der

Bandschmierung ein wichtiger Schritt in die richtige Richtung. Durch den Einsatz von Chlordioxid in CIP-Anlagen werden beträchtliche Kostenersparnisse erzielt, je nach bisherigen Verfahren können die Kosten um bis zu 80 Prozent reduziert werden. Dieses Einsparpotenzial wird ersichtlich, wenn die Einsatzkonzentrationen verschiedener Desinfektionsmittel miteinander verglichen werden. So betrachtet ist Peressigsäure 20-mal und Monobromessigsäure sogar 100-mal teurer im Einsatz als Chlordioxid (Tabelle 4).

Neu erfunden für den Getränkebereich

Das ASiRAL-Duosept-Verfahren ermöglicht den Einsatz von Chlordioxid in praktisch allen Brauchwasseranwendungen. Es arbeitet salzsäurefrei und garantiert dadurch maximale Materialverträglichkeit. Verbesserte Prozessführung und dezentrale Chlordioxidproduktion optimieren die Ausbeute und Handelbarkeit zusätzlich. Damit steht Chlordioxid als kosteneffektivstes Desinfektionsmittel für die gesamte Lebensmittel- und Getränkeproduktion zur Verfügung.

Literatur

- Gordon, G. et al.: The Chemistry of Chlorine Dioxide, Prog. Inorg. Chem. 15, S. 201–286, 1972, 15.
- Masschelein, W. J. et. al.: Chlorine Dioxide, Chemistry and Environmental Impact of Oxychlorine Compounds, Ann Arbor, MI, 1979.
- Chlorine Dioxide, Environmental and Technical Manual; Council of Forest Industries, Vancouver, B. C., 1997.
- von Rège, H.: Neuartige Wirkstoffkombination für die saure CIP-Desinfektion, Brauwelt 44, S. 1412–1414, 2004.
- DVGW-Merkblatt W 203, „Begriffe der Chlorung“, Mai 1978.
- Kühn, W.: Organisch gebundenes Chlor; Bestimmung, Differenzierung, Wertung; Hydrochem. Hydrogeol. Mitt. 4, S. 127–145, 1981.
- Wallhäußer, K. H.: „Praxis der Sterilisation“, 1988.
- Gates, D. J. et. al.: The Chlorine Dioxide Handbook, 2, 1998.
- Homann, F. et. al.: Selbstreinigung und Desinfektion von Transportsystemen für Flaschen- und Dosenlinien, Brauwelt 45, S. 1466–69, 2004.

KOSTENVERGLEICH GÄNGIGER DESINFIZIATIONSMITTEL

Desinfektionsmittel	Gebrauchslösung	Wirkstoffkonzentration	Kosten pro m ³
Monobromessigsäure	1,0 %	800 ppm	15,00 EUR
Peressigsäure	0,3 %	450 ppm	3,00 EUR
Duosept-Verfahren	0,01 %	2 ppm	0,15 EUR

Tab. 4