

EIN „IDEALES“ BIOZID

Chlordioxid in der CIP-Reinigung

Vorrausschauende Reinigungs- und Desinfektionsmaßnahmen sind in der Lebensmittelindustrie unverzichtbar für die Herstellung von Produkten mit kontinuierlich hoher Qualität. Während für viele Verfahren bereits das richtige Reinigungsmittel entwickelt wurde, ist man bei den Desinfektionsmaßnahmen immer noch auf der Suche nach dem „idealen“ Biozid. Das ASiRAL DuoSept-Verfahren zeigt, wie die Vorteile des Wirkstoffs Chlordioxid (ClO₂) auch in der Getränkeindustrie genutzt werden können.

Die richtige Reinigung und Desinfektion der Produktionsanlage ist die Schlüsselstelle eines funktionierenden Qualitätssicherungssystems. Nur durch gut abgestimmte Reinigungs- und Desinfektionsmaßnahmen läßt sich kontinuierlich ein qualitativ hochwertiges, den Kunden zufriedenstellendes Produkt gewährleisten.

Reinigung und Desinfektion im Getränkebetrieb

Sachgerechte Reinigungsmaßnahmen entziehen den vorhandenen Mikroorganismen durch die Beseitigung von optisch sichtbaren Verunreinigungen den Nährboden. Dieser Nährboden setzt sich sowohl aus organischen Verschmutzungen (Proteine, Fette, Kohlenhydrate) als auch anorganischen Ablagerungen zusammen. Letztere bestehen im wesentlichen aus Calcium- und Magnesiumcarbonaten sowie -sulfaten aus der Wasserhärte.

Dr. Bernhard Unrecht

Entwicklungsleiter Anwendungstechnik bei der ASiRAL Industriereiniger GmbH.



Dr. Jens Greving

Laborleiter R & D bei der ASiRAL Industriereiniger GmbH (www.asiral.de).

Es kann sich aber auch um besonders hartnäckige Rückstände aus Calciumphosphat (Milchstein), Calciumoxalat (Bierstein) oder Kaliumtartrat (Weinstein) handeln. Ebenso gehören Eisenoxide (Rost) zu unerwünschten Verschmutzungen im Betrieb.

Diese Schmutzpartikel können auf verschiedene Arten an Oberflächen haften. Oft ist es ein Zusammenspiel von elektrostatischer Anziehung, chemischer Bindung und mechanischer Verzahnung. Durch das Reinigungsverfahren müssen diese Bindungen des Schmutzes an die Oberfläche aufgehoben werden, ohne daß diese dabei in Mitleidenschaft gezogen wird. Hier muß insbesondere das unterschiedliche Löseverhalten der Partikel in Lauge und Säure, das Quell- und Emulgierverhalten sowie die Suspendierbarkeit berücksichtigt werden, um effektiv zu reinigen. Dabei hängt der Reinigungserfolg nach Sinner von den vier Faktoren Reinigungsmittel, Zeit, Temperatur und Mechanik ab.

Heute kann der Hygienebeauftragte aus einer großen Anzahl maßgeschneiderter Reinigungsmittel für jeden erdenklichen Anwendungsfall wählen. In der CIP-Reinigung (Cleaning in place) werden zum Beispiel überwiegend flüssige Produkte eingesetzt, die dem automatischen Reinigungsprozeß angepaßt wurden. CIP-Reiniger müssen möglichst schaumfrei bei der vorgesehenen Reinigungstemperatur und mechanischen Belastung sein. Sie zeichnen sich durch ein

großes Schmutztragevermögen aus, welches eine Stapelung der Anwendungslösung ermöglicht. Zusätzlich muß das für die CIP geeignete Detergenz auch eine hohe Reinigungsaktivität bei geringer mechanischer Hilfe aufweisen.

Eine gelungene Reinigung ist aber nur der erste Schritt auf dem Weg zu einem zufriedenstellenden mikrobiologischen Zustand einer Produktionsanlage. Hier kommt es auf ein gelungenes Zusammenspiel zwischen Reinigungs- und Desinfektionsmaßnahmen an. Denn erst durch die richtige Desinfektion wird die Inaktivierung pathogener Keime und produktschädlicher Mikroorganismen gewährleistet. Während bereits für jeden erdenklichen Anwendungszweck ein geeignetes Reinigungsmittel existiert, ist man in der Getränkeindustrie immer noch auf der Suche nach dem „idealen“ Biozid. Eine Zusammenstellung der gängigen Desinfektionsmittel zeigt die Tabelle 1.

Im folgenden werden die Vorteile von Chlordioxid aus dem ASiRAL DuoSept-Verfahren gegenüber diesen gängigen Desinfektionsmitteln behandelt.

Chlordioxid aus dem ASiRAL DuoSept-Verfahren

Ein „ideales“ Biozid überzeugt durch seine mikrobiologische Wirksamkeit, Umweltverträglichkeit und den daraus resultierenden ökonomischen Vorteilen. Chlordioxid aus dem DuoSept-Verfahren erfüllt alle Kriterien eines „idealen“ Biozids. Der Wirkstoff hat ein lückenloses Wirkspektrum, welches sogar sporulierende Hefen erfaßt. Die Wirkung tritt bereits bei sehr niedrigen Einsatzkonzentration (1 ppm) und auch in der Kälte sehr schnell ein. Chlordioxid reagiert selektiver als Aktivchlor oder Ozon. Denn es reagiert nur mit sehr reaktionsfreudigen organischen Substanzen,

die reduzierte Schwefelgruppen, sekundäre oder tertiäre Amine enthalten.

Die Effektivität von ClO₂ bleibt über einen breiten pH-Bereich erhalten und ist weitestgehend temperaturunabhängig. Diese Wirksamkeit des nach dem DuoSept-Verfahren erzeugten Chlordioxids in der Kälte (4 °C) 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 getränkespezifischen Hefen und Bakterien (vornehmlich aus dem Brauereibereich) hin überprüft. Als Testkeime wurden *Pichia Hansenula anomala* (20 Prozent sporuliert), *Saccharomyces diastaticus* (70 Prozent sporuliert), *Lactobacillus frigidus* und *Pediococcus damnosus* und *Enterobacter cloacae* eingesetzt. Die Bakterien befanden sich in der lag-Phase, wo sie aufgrund fehlender Teilungsnarben eine erhöhte Desinfektionsmittelverträglichkeit aufweisen. Auch die eingesetzten sporulierenden Formen der Hefen sind besonders desinfektionsmittelbeständig.

Die Experimente zeigten, daß das DuoSept-Verfahren hervorragend geeignet zur Abtötung von getränke-

relevanten Bakterien bei einer Einwirkzeit von fünf Minuten ist. Eine vollständige Abtötung hartnäckiger, sporenbildender Hefen ist nach spätestens zehn Minuten selbst bei 4 °C zu erwarten. Damit ist dieses Verfahren bestens für den desinfizierenden Gebrauch in der Getränkeindustrie selbst bei Einsatztemperaturen um 4 °C geeignet (siehe Tabelle 2).

Untersuchungen am gleichen Institut zeigten, daß andere Desinfektionsmittel bei höheren Einsatzkonzentrationen bei weitem nicht so wirksam sind wie das DuoSept-Verfahren. Ein marktgängiges Salicylsäureprodukt erzielte bei 0,5prozentiger Einsatzkonzentration nach 30 Minuten Einwirkdauer bei den verwendeten Mikroorganismen keine quantitative Abtötungsrate. Die getränkespezifischen Schädlinge waren selbst nach 30 Minuten noch signifikant nachweisbar, lediglich *Enterobacter cloacae* wurde in diesem Zeitraum quantitativ erfaßt.

Auf Peressig- oder Bernsteinsäure basierte Produkte zeigten bei einer Einsatzkonzentration von 0,2 bzw. 0,5 Prozent zwar eine sehr gute bakterizide Wirkung bei einer Einwirkzeit von zehn Minuten, jedoch wurden sporenbildende Hefen bei diesen Temperaturen auch nach 30 Minuten nicht vollständig erfaßt (Hefeloch).

Daraus folgt, daß Chlordioxid speziell für die in der CIP-Reinigung herrschenden Bedingungen das optimale Desinfektionsmittel ist. Zusätzlich ist Chlordioxid leicht biologisch abbaubar und produziert keine ökologisch bedenklichen Nebenprodukte wie AOX oder THM. Umfassende klinische Untersuchungen zeigen, daß Chlordioxid in den Einsatzkonzentrationen des DuoSept-Verfahrens keine Gefahr für Mensch bzw. Tier darstellt. Folglich wird es schon seit vielen Jahrzehnten in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Die wirtschaftlichen, ökologischen und mikrobiologischen Vorteile die durch den Einsatz des DuoSept Verfahrens entstehen, verdeutlicht sein Einsatz in der CIP-Reinigung.

DuoSept-Verfahren in der CIP-Reinigung

Prinzipiell kann Chlordioxid in der CIP-Reinigung wie jedes andere Biozid eingesetzt werden. Es wird entweder in Kombination mit dem sauren Reinigungsschritt gefahren oder als reiner Desinfektionsschritt.

Bislang standen dem breiteren Einsatz ein paar Besonderheiten entgegen, die allerdings durch Weiterentwicklungen im Bereich der Reaktionsführung und Anlagen-

Tabelle 1: Gegenüberstellung gängiger Desinfektionsmittel

Wirkstoff	Antimikrobielle Eigenschaften	Wirkstoffkonzentration	pH-Optimum	Umwelt, Toxikologie
Aktivchlor (Natriumhypochlorit)	breites Wirkungsspektrum, schnelle Wirksamkeit, hohe Zehrung	50 bis 100 ppm	6 bis 7	AOX-Bildung, Chlorphenole
Biguanidine	kein lückenfreies Wirkungsspektrum, (Hefen, Schimmelpilze), schnelle Wirksamkeit gegen Bakterien	100 bis 200 ppm	4 bis 9	giftig für Fische und wirbellose Wasserorganismen, schlecht ausspülbar
QAV	kein lückenfreies Wirkungsspektrum, (gramneg. Bakterien), langsame Wirksamkeit	100 bis 200 ppm	5 bis 9	giftig für Fische und wirbellose Wasserorganismen, schlecht ausspülbar
Monobromessigsäure	kein lückenfreies Wirkungsspektrum (Hefen)	800 bis 1 000 ppm	1,9 bis 2,5	AOX-Eintrag
Salicylsäure	kein lückenfreies Wirkungsspektrum, schwache antibakterielle und langsame Wirksamkeit	bis 5 000 ppm	< 2,5	Kumulation möglich
Peressigsäure	kein lückenfreies Wirkungsspektrum (Hefen), schnelle Wirksamkeit	400 bis 800 ppm	2,5 bis 4	kann AOX-Bildung verursachen
Chlordioxid	breites Wirkungsspektrum, schnelle Wirksamkeit, geringe Zehrung	0,5 bis 2 ppm	1,5 bis 10	keine AOX-Bildung, Chlorphenole werden abgebaut

Tabelle 2: Mikrobiologische Wirksamkeit des ASiRAL DuoSept-Verfahrens in der Kälte

Mikroorganismus	ClO ₂ -Verbrauch [ppm]	Kontaktzeit [min]	Inaktivierung [%]
Saccharomyces diastaticus (70 Prozent sporuliert)	1,3 ppm	10	99,999
Pichia (Hansenula) anomala (20 Prozent sporuliert)	3,8 ppm	5	99,999
Lactobacillus frigidus	2,5 ppm	5	99,999
Pediococcus damnosus	2,5 ppm	5	99,999
Enterobacter cloacae	2,1 ppm	5	99,999

Tabelle 3: Kostenvergleich von Desinfektionsmitteln

Desinfektionsmittel	Gebrauchslösung	Wirkstoffkonzentration	Kosten pro m ³
Monobromessigsäure	1,0 Prozent	800 ppm	15 €
Peressigsäure	0,3 Prozent	450 ppm	3 €
DuoSept-Verfahren	0,01 Prozent	2 ppm	0,15 €

technik auszuräumen waren. Zum einen ist Chlordioxid aufgrund seiner großen Reaktivität in hoher Konzentration sehr instabil. Es muß deswegen immer am Ort des Verbrauchs aus zwei Vorläuferkomponenten kurz vor seiner Verwendung hergestellt werden. Der Einsatz einer Erzeugungsanlage ist unumgänglich, da das Dosieren aus einem Vorratsbehälter nicht möglich ist. Bei Chlordioxid steigt die Stabilität

in Lösung mit der Verdünnung. Das heißt, je konzentrierter die Lösung, umso schneller die Zersetzung. Während Anwendungs-lösungen von zwei ppm über Wochen stabil sind, zerfällt eine zweiprozentige Lösung innerhalb von Tagen. Dies ist dem Verhalten von Peressigsäure genau entgegengesetzt. Für die Stapelbarkeit einer sauren chlordioxidhaltigen Lösung ist dieses Verhalten geradezu ideal.

Zum anderen wurde bisher zur Herstellung von Chlordioxid Salzsäure verwendet, die ein überaus großes korrosives Potential, insbesondere das der Lochfraßkorrosion bei Edelstahl besitzt. Eine gestapelte Fahrweise in CIP-Prozessen wurde damit faktisch unmöglich gemacht.

Die Verwendung von chloridfreien Säuren zur Erzeugung von Chlordioxid durch das DuoSept-Verfahren eliminiert das Korrosionsrisiko und macht die gestapelte Fahrweise beim Einsatz von Chlordioxid in der CIP-Reinigung möglich.

Das ASiRAL DuoSept Verfahren beruht neben dem Einsatz korrosionsfreier Säuren und Korrosionsinhibitoren auf einer Neugestaltung der Erzeugungsanlagen, die auf die Bedürfnisse in Getränkebetrieben voll abgestimmt ist. Ein wesentliches Merkmal dieser neuartigen Chlordioxidherstellungsanlagen ist die Trennung von Reaktionsraum und Fördereinheit; diese Bauweise ermöglicht es z. B., Chlordioxid direkt in einem CIP-Stapelbehälter zu erzeugen. Dosierte werden die zwei Komponenten genauso wie andere Chemikalien (Peressigsäure o. ä.). Den daraus entstehenden ökonomischen Vorteil zeigt Tabelle 3.

Durch eine gezielte Weiterentwicklung der Anlagentechnik ist es jetzt sogar möglich, mit einer einzigen DuoSept-Anlage die verschiedenen Anwendungen eines Getränkebetriebes komplett zu versorgen, das heißt mehrere CIP-Anlagen, sowie den gesamten Flaschenkeller mit Bandschmierung, Kaltwasserzone der Flaschenreinigung, Pasteur, Füllerüberschwallung usw.

Fazit

Um mikrobiologische Sicherheit zu gewährleisten, muß die Reinigung einer Produktionsanlage durch geeignete Desinfektionsmaßnahmen komplettiert werden. Als „ideales“ Biozid empfiehlt sich hier der Einsatz von Chlordioxid aus dem DuoSept-Verfahren. Denn es besitzt ein umfassendes Wirkspektrum, ist ökologisch unbedenklich, bietet unschlagbare ökonomische Vorteile und ist universell einsetzbar. Außerdem steht nun eine unkomplizierte, ökonomische und flexible Anwendungstechnik zur Verfügung. □

SIEBEN BEDEUTENDE FACHGROßHÄNDLER GRÜNDEN DIE DISPEX

Am 24. November 2005 wurde die „Dispex GmbH & Co. KG“ notariell beurkundet. Die Gründungsmitglieder, die Firmen Ahlers, Finkbeiner, Geins, Heurich, Nordmann, Waldhoff und Wüllner wollen damit eine klare Antwort auf die Herausforderungen des Einwegmarktes geben. Geschäftsführer der Dispex GmbH & Co. KG sind Yvonne Geins von Getränke Geins und Bernd Hillebrand von Getränke Wüllner. Ziel der Dispex ist es, in dem Geschäftsfeld bepfandete Einweggetränke aktiv mitzuwirken, diese zu entsorgen und zu clearen. Durch Mengenbündelung und gemeinsame strategische Ausrichtung werden die anfallenden Prozesskosten entschärft. Eine optimale und kostengünstige Einwegentsorgung aller Vertriebsschienen (Getränkeabholmärkte, Gastronomie, Großverbraucher, Convenience-Store etc.) soll somit gewährleistet sein.