Untersuchung der oxidativen Eigenschaften niedermolekularer Percarbonsäuren an Polymeren in wässriger Phase

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Julia Gierman
aus Hilden

Düsseldorf, Juli 2017

aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie, Lehrstuhl für Präparative Polymerchemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. Dr. h.c. Helmut Ritter

2. Prof Dr. Laura Hartmann

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.2017

Eidesstattliche Erklärung

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 19.07.2017

(Julia Gierman)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Helmut Ritter für die Betreuung dieser Arbeit. Danken möchte ich ihm vor allem für die Diskussionsbereitschaft, das stete Interesse an meiner Arbeit und die vielen motivierenden Worte. Der Austausch hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Frau Prof. Dr. Laura Hartmann danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Besonderer Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. Stefan Küpper für die interessante Themenstellung.

Frau Dipl.-Ing. Petra Vogt danke ich für die Betreuung meiner Forschungsarbeiten bei der Firma Ecolab Deutschland GmbH, die aktive Hilfestellung in allen Bereichen rund um das Thema Food & Beverage und die konstante Motivation zum Durchhalten.

Weiterer Dank gilt meinen Kollegen Jennifer Sowinski, Claudia Caussin de Schneck, Claudia Axt, Tanja Hackenberger und Stephan Scharrenbach für die gute Stimmung, für die Motivation und die vielen tollen Gespräche.

Frau Dr. Zahra Rezai-Naseri danke ich für die Hilfe und Unterstützung bei der Fertigstellung der Dissertationsschrift.

Gewidmet meiner Familie
Ursula, Rolf, Roddy und Floris

Aus der Arbeit hervorgegangene Publikationen

Tiekemeier J., Vogt P., Li J., McSherry D., Patent US9462806B2, 2012

Tiekemeier J., Vogt P., Li J., McSherry D., Patent WO2013110349A1, 2012

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Untersuchung der oxidativen Eigenschaften niedermolekularer Percarbonsäuren und die Entwicklung neuer Formulierungen für die Melkanlagenhygiene und die kalte aseptische Flaschenabfüllung.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die oxidativen und reinigenden Eigenschaften von Percarbonsäure-haltigen Formulierungen im Entwicklungsstadium im Vergleich mit den Eigenschaften eines etablierten Percarbonsäure-basierten Produkts (Oxonia active™ 150, Firma Ecolab Inc, St. Paul, USA) untersucht. Die Versuche zeigten, dass korrosionsbeständige Metalle wie z. B. V2A Stahl gegenüber Percarbonsäure-basierten Formulierungen stabil waren. Nicht-korrosionsbeständige Metalle, wie z. B. Messing wurden durch die stark sauren Formulierung angegriffen. Die Untersuchungen der oxidierenden Wirkung auf Thermoplaste und Elastomere belegten, dass Kunststoffe, mit gesättigtem Polymergerüst, wie z. B. Fluorkautschuk-Typen, Polyethylen oder Polycarbonate, im Kontakt mit Percarbonsäure-haltigen Produkten zu bevorzugen waren. Polymere mit ungesättigter Polymerstruktur zeigten eine geringere Stabilität gegenüber einem oxidativen Angriff. Um die optimale Balance zwischen entkalkender Wirkung und effektiver Reinigung von Milch-basierten Anschmutzungen zu halten, durfte die neue Formulierung nur eine mit dem Referenzprodukt vergleichbare Essigsäurekonzentration haben. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde im zweiten Teil der Arbeit ein Desinfektionsreiniger mit 2 % Peressigsäure, < 0,1 % Peroctansäure, 9,4 % Wasserstoffperoxid und 0,1 % Octansäure für die Melkanlagenhygiene entwickelt, der 7 Tage bei 60 °C Lagertemperatur stabil war, was einer Stabilität von 2 Jahren bei Raumtemperatur entsprach. Die Reinigungsleistung gegenüber Milch-basierten Anschmutzungen war im Vergleich zum Referenzprodukt verbessert, die Denaturierung der Milchproteine und deren Anhaftung an Metalloberflächen war im Vergleich vermindert. Die antimikrobielle Wirksamkeit der Formulierung erfüllte bei einer Einsatzkonzentration von 0,20 % nach der Prüfnorm EN 1276 die vorgegebene Log-Stufen-Reduktion. Im dritten Teil der Arbeit wurde eine Formulierung mit 7,5 % Peressigsäure, 0,22 % Peroctansäure, 16,3 % Wasserstoffperoxid und 0,28 % Octansäure für die kalte aseptische Flaschenabfüllung entwickelt. Das Produkt war 7 Tage bei 60 °C Lagertemperatur stabil, was einer Stabilität von 2 Jahren bei Raumtemperatur entsprach. Durch das zugesetzte Fettsäuresulfonat konnten die oberflächenbenetzenden Eigenschaften im Vergleich zum Referenzprodukt erhöht werden. Die Ausspülbarkeit der Formulierung war mit dem Referenzprodukt vergleichbar. Die antimikrobielle Wirksamkeit der Formulierung erfüllte bei einer Einsatzkonzentration von 0,15 % nach der Testmethode „Ecolab Microbiological Services SOP # MS009 – Germicidal and Detergent Sanitizing Action of Disinfectants – Final Action“ die vorgegebene Log-Stufen-Reduktion.

Abstract

The present work describes the investigation of the oxidative properties of low molecular percarboxylic acids and the development of new formulations for milking machine hygiene and cold aseptic bottle filling.

In the first part of this research the oxidative and cleaning characteristics of percarboxylic acid containing formulations were investigated compared to the properties of an established percarboxylic acid based product (Oxonia active™ 150, Ecolab Inc, St. Paul, USA). The experiments showed that corrosion-resistant metals such as V2A steel were stable in the presence of percarboxylic-based formulations. Non-corrosion resistant metals such as brass were attacked by the high acidic formulations. The examination of the oxidizing effect on thermoplastics and elastomers proved that plastics with a saturated backbone such as fluororubber types, polyethylene or polycarbonates should be preferred when it comes to contact with percarboxylic acid containing products. Polymers with unsaturated structures are more prone to oxidative stress. In order to maintain the optimum balance between a decalcifying effect and effective cleansing of milk-based stains the new formulation should have an acetic acid concentration comparable to the reference. Based on these results a disinfecting agent for milking machine hygiene containing 2 % peracetic acid, < 0,1 peroctanoic acid, 9,4 % hydrogene peroxide and 0,1 % octanoic acid was developed in the second part of this work. The new formulation was stable for 7 days at a storage temperature of 60 °C which corresponds to a stability of 2 years at room temperature. The cleaning performance against milk-based stains was improved compared to the reference, the denaturation of milk proteins and their adhesion to metal surfaces was reduced. The antimicrobial efficacy of the formulation fulfilled the prescribed log-reduction with a use concentration of 0,20 % according to the test standard EN 1276. In the third part of this work a formulation containing 7,5 % peracetic acid, 0,22 % peroctanoic acid, 16,3 % hydrogen peroxide and 0,28 % octanoic acid was developed for cold aseptic bottle filling. The product was stable for 7 days at a storage temperature of 60 °C. The surface-wetting and rinsing properties were increased by the addition of a fatty acid sulfonate compared the reference product. The anti-microbial efficacy of the formulation fulfilled the prescribed log-reduction at a useconcentration of 0,15 % according to the test method “Ecolab Microbiological Services SOP # MS009 – Germicidal and Detergent Sanitizing Action of Disinfectants – Final Action“.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis ..... **I**

Nummerierung der Verbindungen ..... **V**

1. Einleitung **1**

1.1. Peroxide zur Desinfektion von Anlagen in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie 2

1.1.1. Wasserstoffperoxid 2

1.1.2. Peressigsäure 5

1.1.3. Wirkmechanismen von Peroxiden bei der Desinfektion 9

1.2. Reinigung und Desinfektion 12

1.2.1. Reinigungsmittel 12

1.2.2. Desinfektionsmittel 14

1.2.3. Reinigung und Desinfektion beeinflussende Faktoren 18

1.3. Ablauf der Reinigung und Desinfektion 19

1.3.1. CIP-Prozesse 19

1.3.2. Kalte aseptische Flaschenabfüllung (CAF) 20

1.4. Strukturelemente der Zelle 21

1.4.1. Membranen der lebenden Zelle 21

1.4.2. Strukturen der eukaryotischen Zelle 22

1.4.3. Strukturen der prokaryotischen Zelle 23

1.5. Polymeranaloge Reaktionen 26

2. Aufgabenstellung **29**

3. Allgemeiner Teil **31**

3.1. Untersuchung der Oxidationswirkung von säurehaltigen Formulierungen an verschiedenen Metallen und Polymeren 31

3.1.1. Oxidationswirkung der säurehaltigen Formulierungen an verschiedenen Metallen 32

3.1.2. Oxidationswirkung der säurehaltigen Formulierungen an verschiedenen Polymeren 35

3.1.2.1. Oxidationstest an Elastomeren 35

3.1.2.2. Oxidationstest an Thermoplasten 43

3.2. Untersuchung der kalklösenden und reinigenden Eigenschaften von säurehaltigen Formulierungen 55

3.2.1. Untersuchung des Kalklösevermögens säurehaltiger Formulierungen 55

3.2.2. Untersuchung der Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen 59

3.3. Produktentwicklung eines Desinfektionsreinigers für die Melkanlagenhygiene 61

3.3.1. Entwicklungsarbeiten des Desinfektionsreinigers für die Melkanlagenhygiene 61

3.3.2. HPLC-Analyse der Formulierung 1.2.3 70

3.3.3. Untersuchung der Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen durch die Formulierung 1.2.3 71

3.3.4. Untersuchung der bakteriziden Wirkung der Formulierung 1.2.3 72

3.4. Produktentwicklung eines Desinfektionsreinigers für die kalte aseptische Flaschenabfüllung 75

3.4.1. Entwicklungsarbeiten eines Desinfektionsreinigers für die kalte aseptische Flaschenabfüllung 75

3.4.2. HPLC-Analyse der Formulierung der Percarbonsäureformulierungen für die kalte aseptische Flaschenabfüllung 86

3.4.3. Untersuchung der oberflächenbenetzenden Eigenschaften der Formulierung 4.2.1 87

3.4.4. Untersuchung der antimikrobiellen Eigenschaften der Formulierung 4.2.1 93

4. Zusammenfassung und Ausblick **96**

5. Experimenteller Teil 103

5.1. Chemikalien 103

5.2. Arbeitsgeräte und Methoden 103

5.3. Synthesen 108

Anhang **i**

Abbildungsverzeichnis i

Schemataverzeichnis iv

Tabellenverzeichnis v

Literaturverzeichnis vii

Abkürzungsverzeichnis

°	Grad
°C	Grad Celsius
°dH	Grad deutscher Härte
AAT	Antimicrobial Anchor Team
Abb.	Abbildung
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
bzw.	Beziehungsweise
$CaCO_2$	Calciumcarbonat
CAF	Cold aseptic filling
CIP	Cleaning in Place
cm	Zentimeter
cm^{-1}	Wellenzahl
CO_2	Kohlendioxid
d	Tag
DMPO	5,5-Dimethyl-Pyrrolin-N-Oxid
DNA	Desoxyribonucleinsäure
e	Euler'sche Zahl
e^-	Elektron
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EN	Europäische Norm
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Monomer
Fe	Eisen
FKM	Fluorkautschuk-Monomer

FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
g	Gramm
Gew-%	Gewichtsprozent
GmbH	Gesellschaft mit begrenzter Haftung
h	Stunde
H	Wasserstoff
H_2O	Wasser
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
H_2SO_4	Schwefelsäure
HD-PE	High density polyethylene
HPLC	High performance liquid chromatography
Inc	Incorporated
IR	Infrarot
KGaA	Kommanditgesellschaft auf Aktien
KI	Kaliumiodid
$KMnO_4$	Kaliumpermanganat
LD-PE	Low density polyethylene
LPO	Lactoperoxidase
min	Minute
ml	Milliliter
mN/m	Millinewton pro Meter
MPa	Megapascal
N	normal
$Na_2S_2O_3$	Natriumthiosulfat
NBR	Acrylnitril-Butadien-Rubber

NH_3	Ammoniak
NH_4^+	Ammoniumion
nm	Nanometer
O_2	Sauerstoff
O_2^{-*}	Superoxidradikal
OH^-	Hydroxidion
OH*	Hydroxidradikal
$OSCN^-$	Hypothiocyanat
PC	Polycarbonar
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
POA	Peroxy acid
POM	Polyoxymethlen
QATM	Quality assurance test method
RNA	Ribonucleinsäure
RT	Raumtemperatur
SCN^-	Thiocyanat
sec	Sekunde
SO_4^{2-}	Sulfat-Ion
sog.	Sogenannt
SOP	Standard Operation Procedure
Stabw	Standardabweichung
™	Trade Mark
u. a.	unter anderem
UV-Licht	Ultraviolettes Licht

V2A Stahl	Chrom-Nickel-Stahl
V4A Stahl	Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser
vgl.	Vergleiche
z. B.	Zum Beispiel

Nummerierung der Verbindungen

Nummer	Verbindung
1	Carbonsäure
2	Peroxycarbonsäure
3	Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)
4	Phosphatidylcholin
5	5,5-Dimethyl-Pyrrolin-N-oxid (DMPO)
6	N-Acetylglucosamin
7	N-Acetylmuraminsäure
8	Peptidoglykan
9	Polyacrylamid
10	teilweise hydrolysiertes Polyacrylamid
11	Polyvinylacetat
12	Polyvinylalkohol
13	Polymethylenlactid
14	Allylamin
15	Poly-(N-allyl-α-hydroxyacrylamid)
16	N-allyl-α-hydroxypropanamid
17	Polyethylen
18	Polypropylen
19	Polydicyclopentadien
20	Polyvinylidenfluorid
21	Polyhexafluorpropylen
22	Polytetrafluorethylen

23	Polyacrylnitril
24	Polybutadien
25	Silikon
26	Polystyrol
27	Polycarbonat
28	Polyoxymethylen

1 Einleitung

Hygiene ist die „Lehre von der Verhütung von Krankheiten und der Erhaltung, Förderung und Festigung der Gesundheit“. Dies bezieht sich auf Maßnahmen der Reinigung, Desinfektion und Sterilisation zur Vorbeugung gegen Infektionskrankheiten. Obwohl die Wirkung von Desinfektions-, Sterilisations- und Konservierungsmitteln erst seit den letzten 150 Jahren wissenschaftlich untersucht wird, kann die empirische Praxis über Jahrhunderte zurückverfolgt werden. Schon die Bibel listet strenge Ernährungsregeln, Vorschriften zur Pflege Kranker und Richtlinien zur Abfallentsorgung auf. Der Philosoph Aristoteles (384 – 322 v. Chr.) verstand die Notwendigkeit der Vermeidung von Krankheiten und überzeugte Alexander den Großen das Trinkwasser seiner Armeen abkochen und Fäkalien eingraben zu lassen. Alexander der Große konservierte auch als einer der Ersten Holz für den Brückenbau mit Olivenöl, um es vor dem Verrotten zu schützen.
Circa 800 v. Chr. schrieb der griechische Dichter Homer in seinem Werk Odyssee erstmals über die Verwendung von Schwefel als Desinfektionsmittel. Noch heute wird Schwefeldioxid u. a. zur Haltbarmachung von getrockneten Früchten, Säften und Wein verwendet.

In der vorliegenden Arbeit werden die Entwicklung neuer Reinigungs- und Desinfektionsmittel auf Basis von Percarbonsäuren für die lebensmittelverarbeitende Industrie und ihr Einfluss auf die Komplexität der Zellwände von Mikroorganismen beschrieben.

1.1 Peroxide zur Desinfektion von Anlagen in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie

Die Abtötung von Mikroorganismen, die bei der Produktion von Lebensmitteln und Getränken vorkommen, erfolgt durch physikalische und chemische Verfahren, mit denen das zu desinfizierende Gut in Kontakt gebracht wird. In der Lebensmittel- und Getränkeindustrie wird hauptsächlich mit Wasserstoffperoxid- oder Peressigsäure-basierten Produkten desinfiziert.

1.1.1 Wasserstoffperoxid

In der Natur kommt Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in geringen Mengen z. B. in Milch und Honig vor, um diese vor dem Verderben zu bewahren. In der Mundschleimhaut und im Speichel ist Wasserstoffperoxid, das zum physiologischen Stoffwechsel gehört, allein oder in Kombination mit Thiocyanat und Peroxidasen (z. B. Lactoperoxidase) ein starkes Oxidationsmittel, das durch die Zerstörung der Cytoplasmamembran vor Krankheitserregern schützt [1]. Schema 1-1 zeigt den enzymatisch katalysierten Abbau von Wasserstoffperoxid und Thiocynat.

$$H_2O_2 + SCN^- \xrightarrow{LPO} OSCN^- + H_2O \xrightarrow{Zerfall} CO_2 + NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

Schema 1-1: Lactoperoxidase-Reaktion

Im Metabolismus der Zelle entsteht Wasserstoffperoxid durch die Reduktion von Sauerstoff. Obwohl Sauerstoff lebensnotwenig ist, ist er in zu hohen Konzentrationen giftig. Die Zellen werden mit Hilfe eines enzymatischen Abbaus geschützt [2], vgl. Schema 1-2.

$$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^{-\bullet} \quad \text{(Superoxid-Radikal)}$$

$$O_2^{-\bullet} + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2$$

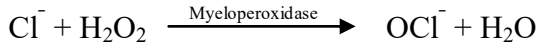
$$H_2O_2 + e^- \longrightarrow OH^\bullet + OH^-$$

$$OH^\bullet + e^- + H^+ \longrightarrow 2\ H_2O$$

Schema 1-2: Abbauschritte von Sauerstoff in der lebenden Zelle

Es zeigt sich, dass das Superoxidradikal, Wasserstoffperoxid und das Hydroxidradikal Zwischenprodukte der Reduktion von Sauerstoff zu Wasser sind

In Anwesenheit des Enzyms Myeloperoxidase wird die Oxidation von Chlorid-Ionen mit Wasserstoffperoxid katalysiert, vgl. Schema 1-3. Die gebildeten Hypochlorit-Ionen sind ein bekanntes Oxidationsmittel und Germizid.



Schema 1-3: Enzymatisch katalysierte Oxidation von Chlorid-Ionen durch Wasserstoffperoxid

Ein anderer möglicher Schutzmechanismus in der Zelle zur Zerstörung von Bakterien ist die Reaktion des Superoxid-Anions mit Wasserstoffperoxid zum Hydroxidradikal, vgl. Schema 1-4.

Schema 1-4: Reaktion des Superoxid-Ions mit Wasserstoffperoxid zum Hydroxylradikal

Das Hydroxyradikal, bekannt als eines der stärksten Oxidationsmittel, kann Membranlipide, DNA und andere essentielle Zellbestandteile angreifen [3]. Um sich vor den schädlichen Einflüssen des Wasserstoffperoxids zu schützen, produzieren vegetative Zellen das Enzym Katalase, das den Wasserstoffperoxid-Spiegel in der Zelle stabilisiert. Zudem ist ein intrazelluläres, enzymatisches Glutathion-System bekannt, das die Zellen vor höheren Wasserstoffperoxid-Konzentrationen (> 3 %) schützt [4].

Wasserstoffperoxid-basierte Desinfektionsmittel sind sicher und leicht in der Handhabung, wodurch sie auch im Lebensmittelbereich angewendet werden. Wasserstoffperoxid wird schnell und einfach durch Hitze oder die Enzyme Katalase und Peroxidase zu Wasser und Sauerstoff abgebaut [5]. Eine wässrige Lösung mit 0,1 % Wasserstoffperoxid reduziert bei 54 °C für 30 min die Gesamtkeimzahl in Rohmilch um 99,999 % [5]. Zur Abwasserkontrolle wird in Krankenhäusern eine 3 %-ige Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt [6]. Die hervorragenden viruziden Eigenschaften gegenüber Rhinoviren wurden ebenfalls belegt [7].

In relativ hohen Einsatzkonzentrationen von 10-25 % zeigt Wasserstoffperoxid vielversprechende Eigenschaften als Sporizid mit D-Werten (= dezimale Reduktionszeit, in der 90 % der Population abgetötet wird) von 0,8 bis 7,3 Minuten bei 24 °C bei vier aeroben und einem anaeroben Sporenstamm [8].
Der destabilisierenden Einfluss von Metallsalzen auf Wasserstoffperoxid-basierte Produkte führte zur Entwicklung effektiver Stabilisatoren und Komplexbildner, die kontaminierende Metallsalze deaktivieren [9] und dadurch die Stabilität, nicht nur von konzentrierten Wasserstoffperoxid-basierten Produkten, sondern auch von verdünnten Gebrauchslösungen insgesamt verbessern.

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow OH^{\bullet} + OH^{-} + Fe^{3+}$$
$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow OOH^{-\bullet} + H^{+} + Fe^{2+}$$

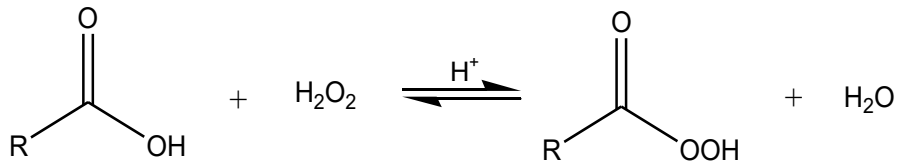
Schema 1-5: Katalysierter Abbau von Wasserstoffperoxid durch Metall-Ionen, Fenton Reaktion

Wasserstoffperoxid zeigt sich gegenüber einer Vielzahl von Mikroorganismen wirksam, wobei anaerobe Bakterien empfindlicher sind, da sie keine Katalase zum Abbau von Wasserstoffperoxid produzieren. Eine Einsatzkonzentration von 0,0025 % Wasserstoffperoxid verhindert das Wachstum vegetativer Zellen. In einer 3 %-igen Lösung wirkt Wasserstoffperoxid als schnelles und effektives Bakterizid, ist aber in seiner Wirksamkeit gegenüber Hefen, einigen Virusarten und bakteriellen Sporen eingeschränkt. Bakterielle Sporen können durch eine Erhöhung der Temperatur und der Konzentration bis hin zur Sterilität abgetötet werden.
Als 6 %-ige Gebrauchslösung mit einer Einwirkzeit von 6 Stunden wird es als Sterilisationsmittel einsetzt [10]. Grundsätzlich zeigt Wasserstoffperoxid eine höhere Aktivität gegenüber gramnegativen Bakterien. Verglichen mit anderen Desinfektionsmitteln, wie z. B. organischen Säuren, wird Wasserstoffperoxid weniger stark vom pH-Wert beeinflusst.
Um z. B. in der Getränkeindustrie aseptisch zu verpacken, wird eine 35 %-ige Wasserstoffperoxidlösung bei bis zu 80 °C für 3-8 sec angewendet [11].

1.1.2 Peressigsäure

Verglichen mit Wasserstoffperoxid ist Peressigsäure deutlich weniger stabil. Eine 40 %-ige Peressigsäure-Lösung verliert bei Raumtemperatur 1-2 % ihrer Aktivsubstanz pro Monat, während eine 90 %-ige Wasserstoffperoxid-Lösung nur 1 % ihrer Aktivsubstanz pro Jahr verliert. Verdünnte Peressigsäure ist sogar noch empfindlicher, eine 1 %-ige Gebrauchslösung zerfällt innerhalb von 6 Tagen komplett in Essigsäure, Wasser, Wasserstoffperoxid und Sauerstoff.

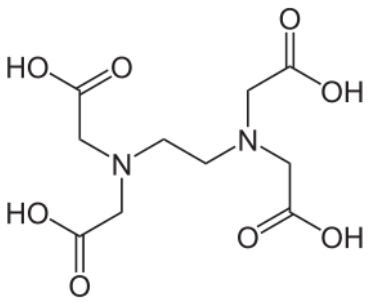
Großtechnisch wird Peressigsäure aus Essigsäure und Wasserstoffperoxid unter Anwesenheit von Schwefelsäure, die als Katalysator dient, hergestellt, Schema 1-6.



(1) **(2)**

Schema 1-6: Reaktionsmechanismus zur Herstellung von Peroxycarbonsäuren

Das Reaktionsgleichgewicht liegt auf der Seite der Produkte. Um eine Rückreaktion zu vermeiden, liegen die Edukte stets im Überschuss vor. Außerdem wird die entstehende Peressigsäure mit Hilfe von Chelat-Bildnern, wie z. B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Abbildung 1-1, vor dem übergangsmetallinduzierten Abbau geschützt.



(3)

Abbildung 1-1: Strukturformel von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)

Die bakteriziden Eigenschaften von Peressigsäure wurden erstmals 1902 publiziert [12]. Die Peressigsäure tötete alle untersuchten Keime ab, die meisten nach einer Einwirkzeit von 1 Minute, die resistenten Keime nach 3 Minuten. Die untersuchte Peressigsäure lag mit einer Konzentration von 0,12 % in wässriger Lösung vor und wurde mit den Ergebnissen einer 0,1 %-igen Wasserstoffperoxidlösung verglichen, vgl. Tabelle 1-1.

Tabelle 1-1: Wirkungsvergleich von Peressigsäure und Wasserstoffperoxid

	Peressigsäure, 0,12 %							Wasserstoffperoxid, 0,1 %						
	Einwirkzeit [min]							Einwirkzeit [min]						
	1	3	5	10	15	30	60	1	3	5	10	15	30	60
Pseudomonas aeruginosa	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Escherichia coli	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Salmonella typhi	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Corynebacterium diphteriae	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Vibrio cholerae	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Staphylococcus aureus	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Streptococcus pyogenes	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Bacillus antracis	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Bacillus subtilis	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+
Clostridium perfringens	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-

+	gut wirksam	-	unwirksam

1912 wurde die Explosivität von Peressigsäure entdeckt, was dazu führte, dass weitere Versuche mit dieser mit Risiken behafteten Substanz eingestellt wurden [13]. 1951 wurden erstmals erfolgreiche Versuche mit Peressigsäure zur Bekämpfung von Schimmelpilzen und Hefen auf Tomaten durchgeführt [14]. 1965 stellte sich bei der Untersuchung zur Wirkung von Mikrobioziden zum Schutz von Erdbeeren vor Schimmelpilzen ausschließlich Peressigsäure als potenziell lebensmitteltaugliches Biozid heraus [15]. Resultate zum erfolgreichen Einsatz von Peressigsäure bei der keimfreien Aufzucht von Versuchstieren wurden 1957 geliefert [16]. Die viruzide Wirksamkeit der Peressigsäure wurde 1960 belegt [17]. Es konnte gezeigt, dass eine 0,04 %-ige Peressigsäure beim Poliovirus Typ 1 eine Titerreduktion von 7,5 log-Stufen erreichte; Wasserstoffperoxid würde für das gleiche Resultat eine 75-fach erhöhte Konzentration benötigen, Formaldehyd eine 125-fach erhöhte Konzentration und Phenol eine um das 500-fach erhöhte Einsatzmenge. Nach dieser Veröffentlichung wurde Peressigsäure eingehend als Desinfektionsmittel untersucht. Im Jahr 1967 [18] wurde erstmals Peressigsäure zur Desinfektion im medizinischen Bereich vorgeschlagen, die angegebene Formulierung zeigte biozide, sporizide und viruzide Eigenschaften. Jedoch wurden Peressigsäure-haltige Desinfektionsprodukte aufgrund ihrer Toxizität, schwieriger Handhabung und Stabilitätsprobleme nur wenig bis gar nicht genutzt. Erst ein stabilisiertes Peressigsäure-haltiges Desinfektionsmittel [19] brachte den Umschwung und kommerzialisierte den Einsatz in der Brau-, Molkerei- und Getränkeindustrie. 1996 wurden unterschiedliche Kombinationen langkettiger, organischer Säuren mit Peressigsäure zur Erhöhung der Desinfektionsleistung getestet [20]. Dabei zeigten sich synergistische Effekte, begründet in der Bildung langkettiger Percarbonsäuren mit membranverändernden Eigenschaften und dem starken oxidativen Charakter der kurzkettigen Peressigsäure. Ein nächster Schritt war die Entwicklung einer kosteneffizienten Formulierung, die mit ihrer Stabilität über 12 Monate bei Raumtemperatur und einer verbesserten antimikrobiellen Wirksamkeit bei geringeren Temperaturen überzeugen konnte. Die Aktivität des Peressigsäure-basierten Desinfektionsmittels bei einer vorgegebenen Einsatzkonzentration war vergleichbar mit den Ergebnissen Chlor-basierter Produkte bei 5 °C und 12 °C, wobei der totale Peressigsäure-Gehalt des neuen Produkts unter dem eines Standard-Peressigsäure-

Produktes lag. Eine verbesserte Wirksamkeit gegenüber Hefen konnte ebenfalls gezeigt werden.
In der Milchindustrie ist das Verfallsdatum pasteurisierter Milch vor allem vom eventuellen Wachstum umhüllter Bakterien abhängig, die eine hohe Resistenz gegenüber den bisher üblichen Desinfektionsmitteln aufweisen. Auch hier zeigten Peressigsäure-basierte Produkte deutlich verbesserte Ergebnisse. Um auch in der Brauindustrie akzeptiert zu werden, darf das verwendete Desinfektionsprodukt weder den Geschmack, noch das Schaumverhalten des Biers beeinflussen. Studien belegten, dass Peressigsäure-Rückstände bis zu einer Menge von 0,1 % keinen signifikanten Effekt auf den Geschmack oder den Schaum des Biers haben [20].

1993 wurde von kleinen Säure-löslichen DNA-Hüllproteinen [21] berichtet, die in einem ersten Schritt sowohl mit Peressigsäure als auch mit Wasserstoffperoxid reagierten. Durch den oxidativen Strangbruch der Hüllproteine lag die Sporen-DNA ungeschützt vor und konnte in einem weiteren Schritt durch Hitze, Hypochlorit- oder Iod-Verbindungen geschädigt werden.

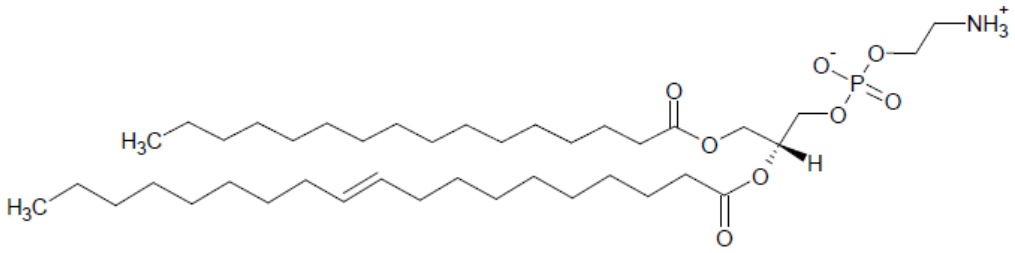
Eine Untersuchung zur sporiziden Wirksamkeit von Peressigsäure konnte nachweisen, dass Peressigsäure die Wirkung von Hypochlorid- oder Iod-Verbindungen verstärkt [22]. Die durch die Peressigsäure gebildeten organischen Radikale sind an der sporiziden Wirksamkeit beteiligt. 1996 wurde die Wirkungsweise diverser Desinfektionsmittele einschließlich Peressigsäure als Viruzide am Bakteriophagen Pseudomonas aeruginosa F116 untersucht [23]. Nur die Zerstörung der Nucleinsäure verhindert eine Infektion oder Reaktivierung des Virus. Die Versuchsreihe umfasste Tests mit Peressigsäure (1 %), Glutaraldehyd (1 %), Phenol (2 %), Chlorhexidin (1 %), Ethanol (70 % und 100 %) und Isopropanol (100 %). Unter allen getesteten Desinfektionsmitteln wurde das Phagen-Genom nur durch Peressigsäure beträchtlich geschädigt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Peressigsäure im Vergleich zu Wasserstoffperoxid ein wirksameres Desinfektionsmittel ist, da es bei geringen Konzentrationen eine große Vielzahl von Keimen abtötet. Auch bei niedrigen Temperaturen oder in Anwesenheit organischer Verunreinigungen wirkt es als Sporizid. Peressigsäure wirkt gegen grampositive und gramnegative Bakterien, Pilze und Hefen innerhalb von 5 min bei einer Einsatzkonzentration < 0,01 %. Liegen organische Verunreinigungen vor, wird mit Konzentrationen von 0,02-0,05 % gearbeitet.
Für die Inaktivierung von Viren und Phagen schwanken die Einsatzbedingungen zwischen 0,003 % für 5 min und 0,2 % für bis zu 30 min, abhängig vom jeweiligen Stamm.
Die Wirkung von Peressigsäure als Desinfektionsmittel ist aufgrund der möglichen Deprotonierung pH-abhängig, eine größere Aktivität zeigt sich im sauren pH-Bereich unterhalb von pH 5. Dies lässt sich auf einen höheren Elektronenzug der protonierten Form zurückführen. Das Anion ist erwartungsgemäß nicht in der Lage noch ein weiteres Elektron aufzunehmen. Dementsprechend liegen im pH-Bereich von 5-8 keine deutlichen Unterschiede in der Aktivität vor, eine signifikante Abnahme der desinfizierenden Wirkung zeigt sich erst bei einem pH-Wert ab 9. Hier sind gemäß pKs-Wert alle Peroxid-Gruppen dissoziiert.

1.1.3 Wirkmechanismen von Peroxiden bei der Desinfektion

Wasserstoffperoxid kann durch die Zellmembran migrieren und Enzyme, die am Stoffwechsel der Zelle beteiligt sind, oxidieren. Angriffspunkte sind Sulfhydrylgruppen und Disulfidbrücken in der Enzymstruktur, die bei einem oxidativen Angriff zerstört werden und zur Denaturierung des Enzyms und zum Zusammenbruch des Stoffwechsels der Zelle führen. Disulfidbrücken oder auch Cysteinbrücken sind in vielen Proteinen zu finden, sie bilden sich durch Dehydrierung zwischen benachbarten Cystein-Molekülen, die in die Polypetidstruktur eingebunden sind. Die Dilsulfidbrücken stabilisieren so die dreidimensionale Proteinstruktur. Eine Spaltung der Disulfidbindung führt zur Denaturierung der Proteinstruktur und damit zum Verlust der Funktionalität des Proteins. Andere mögliche Angriffspunkte für das Wasserstoffperoxid sind die Doppelbindung der Membranlipide, vgl. Abbildung 1-2, und die DNA. Durch einen oxidativen Angriff auf die Doppelbindung der Membranlipide kommt es zu einer

Strukturänderung des Lipids, so dass die Membran durchlässiger wird und es zum Zelltod durch Auslaufen des Zellplasmas kommt. Durch den oxidativen Angriff auf die DNA kommt es zu Strangbrüchen bzw. Punktmutationen.



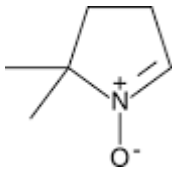
(4)

Abbildung 1-2: Struktur des Membranlipids Phosphatidylcholin

Der genaue Wirkmechanismus des Wasserstoffperoxids, der zur Abtötung der Zelle führt, ist bislang nicht geklärt. Es wird aber angenommen, dass Wasserstoffperoxid in der Zelle Radikale bildet, die zur Schädigung von einzelnen Komponenten in der Zelle führen. Die Anwesenheit von Metallionen verstärkt die Wirksamkeit von Wasserstoffperoxid beträchtlich, vgl. Schema 1-5 [24], während der Zusatz von zellpermeablen Komplexbildnern die abtötende Wirkung von Wasserstoffperoxid auf die Bakterienzelle blockiert [25]. Als Reaktionsmechanismus wird die metallkatalysierte Bildung hochreaktiver Hydroxylradikale aus Wasserstoffperoxid diskutiert, vgl. Schema 1-5.

Die desinfizierende Wirkung von Peressigsäure wird durch ihr starkes Oxidationspotential hervorgerufen. Als möglicher Reaktionsmechanismus wird die Schädigung komplexer Protein-Lipid-Strukturen durch die Peressigsäure vorgeschlagen, wodurch die chemiosmotische Funktion der Membran außer Kraft gesetzt wird [26].

Mit Hilfe von elektronenresonanzspektroskopischen Messungen konnte die Bildung von Peressigsäure-Radikalen und anderen Peroxid-Verbindungen belegt und so ein Zusammenhang zwischen der Radikalbildung und den keimtötenden Eigenschaften der Peroxid-basierten Desinfektionsmittel hergestellt werden [27]. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität und der damit geringen Stationärkonzentration lassen sich freie Radikale nur schlecht messen. Durch Reaktion mit sogenannten Spin-Traps können Radikale jedoch stabilisiert und somit messbar gemacht werden. Spin-Traps, wie das verwendete 5,5-Dimethyl-Pyrrolin-N-oxid (DMPO), Abbildung 1-3, addieren Radikale an die Doppelbindung, so dass die entstehenden Addukte aufgrund des jeweiligen Signalmusters eine deutliche Identifikation des gebundenen Radikals erlauben.



(5)

Abbildung 1-3: Strukturformel von 5,5-Dimethly-Pyrrolin-N-oxid (DMPO)

Bei den Untersuchungen an den Bakterienstämmen Staphylococcus aureus und Escherichia coli wurde festgestellt, dass die Inhibierung der bakteriziden Wirkung durch DMPO und zwei weiteren Antioxidantien hervorgerufen wurde. Damit konnte belegt werden, dass der keimtötende Effekt von den Radikalen der Peroxid-Verbindungen ausging. Anders als Wasserstoffperoxid kann die Peressigsäure selber nicht durch mikrobielle Katalase abgebaut werden und bislang wurden noch keine Resistenzen beobachtet [28].

1.2 Reinigung und Desinfektion

Wichtige Voraussetzungen für die Produktion sicherer und haltbarer Lebensmittel sind eine effektive Reinigung und Desinfektion [29, 30]. Der Reinigungsschritt, das Entfernen von Lebensmittelrückständen und Schmutzpartikeln, dient der Entfernung möglicher Nährböden für Mikroorganismen.
Unter Desinfektion versteht man alle Maßnahmen zur Verminderung der Keimzahl [31].

1.2.1 Reinigungsmittel

Reinigungsmittel werden im Allgemeinen in alkalische, neutrale und saure Reiniger unterteilt. Sie bestehen aus den in Tabelle 1-2 dargestellten Inhaltsstoffen in variierenden Anteilen [32-37].

Tabelle 1-2: Bestandteile von Reinigungsmitteln

Bestandteil	**Wirkung**
Tenside	- Reduktion der Oberflächenspannung - Oberflächenbenetzung - Dispersion von Schmutzpartikeln
Komplexbildner	- Verhinderung der Ausfällung von Calcium- und Magnesiumseifen - Bindung von Schwermetallionen
Schauminhibitoren	- Schaumvermeidung in geschlossenen Systemen (CIP)
Schaumstabilisatoren	- Schaumstabilisierung, z. B. bei der Schaumdesinfektion freier Oberflächen
Korrosionsinhibitoren	- Vermeidung von Korrosion auf metallenen Oberflächen

Alkalische Reinigungsmittel mit einem pH-Wert über 7,5 werden in der Lebensmittelindustrie am häufigsten eingesetzt. Sie lassen Proteine und Kohlenhydrate aufquellen, wodurch deren Entfernbarkeit von festen Oberflächen verbessert wird. Sie weisen ein relativ schlechtes Emulgiervermögen gegenüber Fetten auf, was jedoch mit steigendem pH-Wert kompensiert werden kann, da durch eine gesteigerte Konzentration an Hydroxy-Ionen in der Reinigungslösung Fette schneller verseift werden können. Mit steigendem pH-Wert steigt aber auch die Korrosionsgefahr der zu reinigenden Oberfläche [35, 36, 38].

Neutrale Reiniger (pH-Wert zwischen 6,5 und 7,5) auf Basis von Tensiden und Emulgatoren werden vor allem zur manuellen Reinigung verwendet. Aufgrund des neutralen pH-Werts wirken diese Reiniger nur wenig korrosiv und können auch auf empfindlichen Oberflächen verwendet werden [33, 39, 40].

Saure Reinigungsmittel mit einem pH-Wert bis 6,5 bestehen zum größten Teil aus anorganischen und/oder organischen Säuren, denen Tenside zur Verbesserung der Reinigungsleistung zugesetzt werden. Säuren lösen auf den zu reinigenden Oberflächen angelagerte Salze wie z. B. Kalkablagerungen, Milch- oder Bierstein. Je niedriger der pH-Wert liegt, desto höher ist auch hier die Korrosionsgefahr für die zu reinigenden Oberflächen, weshalb sauren Reinigungsmitteln Korrosionsinhibitoren zugesetzt werden [32, 33, 35, 36, 40, 41].

1.2.2 Desinfektionsverfahren

Antimikrobielle Verfahren wirken durch physikalische, chemische oder kombinierte Prozesse.

1.2.2.1 Physikalische Desinfektionsverfahren

Das Verfahren der **thermischen Sterilisation** bietet unterschiedliche Möglichkeiten. Das Ausglühen von metallischen Gegenständen bei ca. 500 °C, das Abflammen eines Gegenstandes oder die Heißluftsterilisation für Glas, Metall und Porzellan sind gängige Prozesse.

Bei der **Dampfsterilisation** wird das Sterilisationsgut im Autoklaven 20 min auf 121 °C bei 2 bar Druck oder 5 min auf 134 °C erhitzt.

Trifft **ionisierende Strahlung**, z. B. UV-Licht, auf einen Organismus, können DNA-Veränderungen im Zellkern in Form von Einzel- und Doppelstrangbrüchen der Nukleotidketten auftreten. Es kommt zur Bildung von Radikalen aus Wassermolekülen, die die Phosphatdesoxyribose im Rückgrat der DNA angreifen und so die Phosphorsäureesterbindung hydrolysieren. Die Schädigung der DNA erfolgt, wenn sich zwei benachbarte Thyminbasen kovalent binden, so dass sie ein Thymindimer bilden, wodurch die Replikation gehindert wird.

1.2.2.2 Chemische Desinfektionsverfahren

An ein Desinfektionsmittel werden hohe Anforderungen gestellt. Dazu gehören unter anderem [42-44]:

- Schnelle Wirksamkeit
- Breites Wirkungspektrum
- Mikrobiozide Wirksamkeit
- Hautverträglichkeit und Atoxizität
- Geringe Geruchsbelästigung
- Geringe Einsatzkonzentrationen

Tabelle 1-3, [45], stellt einer Übersicht der Wirkungsspektren der derzeit gängigen Desinfektionsmittelgruppen dar (Stand 2009).

Tabelle 1-3: Übersicht der Wirkungsspektren der derzeit gängigen Desinfektionsmittelgruppen

	Grampositive Bakterien	Gramnegative Bakterien	Mykobakterien	Bakterielle Sporen	Viren	Hefen	Schimmelpilze
Aldehyde	+	+	+	+/-	+/-	+	+/-
Alkohole	+	+	+	-	+	+	+
Halogene	+	+	+	+	+	+/-	+/-
Peroxide	+	+	+/-	-	+	+/-	+/-
Laugen	+	+	k. A.	k. A.	+	k. A.	-
Säuren	+	+	k. A.	-	+	+/-	-
Phenole	+	+	+/-	-	+/-	+	+/-
Quaternäre Ammoniumverbindungen	+/-	+	-	-	+/-	+	+/-
Amphotenside	+/-	+	+	-	+/-	+	+/-

+	gut wirksam	-	unwirksam
+/-	bedingt wirksam	k. A.	keine Angaben

Die Gruppe der **Aldehyde** umfasst Formaldehyd, Glutaraldehyd und Glyoxal. Aldehyde reagieren mit den Amino- und Amidgruppen der Zellproteine zu N-Methylol-Verbindungen, sog. irreversiblen Methylbrücken. Diese lassen die mikrobielle Zellwand durchlässig werden und das osmotische Gleichgewicht im Zellinneren wird gestört. Zusätzlich inhibieren die Aldehyde Zellenzyme, die den Zellstoffwechsel stören.
Das Problem bei der Anwendung von Aldehyden zur Desinfektion ist ihre beeinträchtigte Wirksamkeit bei Temperaturen unterhalb 10 °C. Darüber hinaus können Aldehyde zu Haut-, Schleimhaut-, Atemwegs- und Verdauungstraktreizungen führen, kanzerogene und mutagene Wirkungen werden diskutiert [37, 38, 40, 46].

In der Gruppe der **Alkohole** werden Ethanol, Propanol und Isopropanol zu Desinfektionszwecken eingesetzt. Ihre mikrobiozide Wirksamkeit steigt mit dem Molekulargewicht und der Kettenlänge an. Ihr Wirkungsprinzip beruht auf der Denaturierung von Proteinen. Alkohole werden in Konzentrationen zwischen 50 % und 80 % zur Desinfektion eingesetzt. Ein Mindestanteil an Wasser ist notwendig, um den Alkohol durch die Zellwand migrieren zu lassen und so die Keimabtötung zu ermöglichen. Sie werden zur schnellen Hand- und Oberflächendesinfektion genutzt [37, 40, 46, 47].

In der Gruppe der **Halogene** werden elementares Chlor und organische oder anorganische Chlorverbindungen als Desinfektionsmittel verwendet. In wässriger Lösung wird hypochlorige Säure gebildet, die durch die Zellwand migriert und im Zellinneren als starkes Oxidationsmittel wirkt. Dabei wird atomarer Sauerstoff freigesetzt, der Proteine und Nukleinsäuren oxidiert. Im schwach sauren pH-Bereich wirkt Chlor deutlich schneller als im alkalischen. Mit zunehmender Temperatur steigt die Wirksamkeit von Chlor-basierten Desinfektionsmitteln [37, 40, 46]. Chlorreiniger werden häufig wegen ihrer Zuverlässigkeit bei niedrigem Kostenaufwand verwendet [48].
Die Wirksamkeit von Iod-basierten Desinfektionsmitteln basiert ebenfalls auf der hohen Oxidationskraft. Jedoch müssen Iod-haltige Desinfektionsmittel bei Temperaturen unter 40 °C angewendet werden, da Iod bei höheren Temperaturen verdampft. Die Toxizität von Iodophoren ist gering, es treten aber häufiger allergische Reaktionen auf [37, 40, 46].

Zu den gängigen **Peroxiden** zählen Wasserstoffperoxid und Peressigsäure. Beide sind starke Oxidationsmittel, die auf Zellproteine und Nukleinsäuren wirken.
Peressigsäure-basierte Desinfektionsmittel werden oftmals zur Flächendesinfektion, z. B. auf Böden oder Arbeitsflächen in einer wässrigen Gebrauchslösung mit Konzentrationen zwischen 0,1 % bis 1 % verwendet. Grundsätzlich stellt die Korrosionsgefahr bei Peroxid-haltigen Substanzen ein Problem dar [39, 40, 46, 49].

Viele **Laugen und Säuren** sind als Desinfektionsmittel geeignet, da bei pH-Werten über 10 und unter 4 Mikroorganismen geschädigt bzw. abgetötet werden.
In alkalischen Formulierungen, die meist Alkalihydroxide oder Alkalicarbonate enthalten, wird besonders Natronlauge für Desinfektionen in der Getränke- und Molkereiindustrie eingesetzt. Der hohe pH-Wert verseift Phosphorsäureester der Zellwandlipide und hydrolysiert die Säureaminobindungen der Peptide, was jeweils zur Proteindenaturierung führt. Nachteilig wirken sich die bereits beschriebenen korrosiven Eigenschaften aus [37, 40, 50].
In sauren Formulierungen kommen meist organische Säuren wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure zum Einsatz. Der niedrige pH-Wert verschiebt das osmotische Gleichgewicht der Zelle, wodurch diese abgetötet wird. Hohe Proteinbelastungen im Reinigungsgut senken die Wirksamkeit der Säuren, die mit einer Verlängerung der Einwirkzeit oder einer Erhöhung der Einsatzkonzentration kompensiert werden kann [34, 39-41, 50].

Phenole sind membrangängige Substanzen, die im Zellinneren mit Proteinen reagieren und eine irreversible Enzymschädigung hervorrufen. Sie werden im Lebensmittelbereich selten verwendet [37, 39, 46].

Quaternäre Ammoniumverbindungen, sogenannte „Quats“, sind längerkettige (ca. $C_{12} – C_{20}$), kationische Tenside, die in der Lebensmittelindustrie als Kombinationspräparate eingesetzt werden. Sie beeinträchtigen die Funktion der Zellmembran und stören das Zellmilieu. Ihre Effektivität wird durch organische Verunreinigungen, Seifen, hartes Wasser und extreme pH-Werte stark eingeschränkt [34, 37, 38, 40, 46, 47, 49, 51].

Amphotenside sind hochmolekulare Aminosäuren und wirken ähnlich wie quaternäre Ammoniumverbindungen. Bei niedrigen Temperaturen zeigen sie eine deutlich eingeschränkte Wirksamkeit, den sog. Kältefehler [37, 39, 40].

1.2.3 Reinigung und Desinfektion beeinflussende Faktoren

Grundsätzlich können Reinigungs- und Desinfektionsmittel nur korrekt wirken, wenn sie über einen angemessenen Zeitraum in ausreichender Konzentration vorliegen [33]. Andernfalls kann keine ausreichende Reinigung und Desinfektion gewährleistet werden. Starke Auswirkungen auf die Reinigungs- und Desinfektionsergebnisse haben die Umgebungstemperatur und die Temperatur der Reinigungs- und Desinfektionslösungen [33, 39, 52]. Eine Erhöhung der Temperatur der Reinigungs- und Desinfektionsmittellösungen führt zu einem Anstieg der Reinigungsrate und einer Reduktion der benötigten physikalischen Kräfte [34, 53, 54]. Die vier Parameter Zeit, Temperatur, Chemie (Reinigungsprodukt und Produktkonzentration) und Mechanik werden vom „Sinnerschen Kreis“ beschrieben [55]. Alle Faktoren sind voneinander abhängig, sind aber in ihren Anteilen veränderbar und machen zusammen den Erfolg eines Reinigungs- und Desinfektionsmittels aus [56]. Je nach gewählter Chemie, Reinigungstemperatur oder -dauer besteht aber auch die Gefahr der Denaturierung von Proteinablagerungen an den zu reinigenden Oberflächen [33, 57]. Wichtig bei der Auswahl von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln ist die Beachtung des Anwendungszwecks [51]. So wirken Reinigungs- und Desinfektionsmittel nur optimal, wenn sie im oberen Bereich der angegebenen Konzentrationen eingesetzt werden [58], Unterdosierungen können zu schlechten Ergebnissen führen [59]. Im Bereich der Reinigung führen Unterdosierungen zu mangelhaften Reinigungsergebnissen, im Bereich der Desinfektion zu einer Wachstumshemmung statt einer Abtötung der Mikroorganismen [33]. Durch die optimale Konzentration von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln kann die Einwirkzeit auf ein Minimum reduziert werden [60, 61]. Bei der Bestimmung der Einwirkzeit ist auch der Grad der Verschmutzung bzw. Kontamination zu berücksichtigen, da bei stärkeren Verschmutzungen bzw. Kontaminationen höhere Einwirkzeiten gewählt werden müssen [54]. Reagiert ein Desinfektionsmittel mit Proteinen aus Lebensmittelrückständen, kommt es zu einem Aktivitätsverlust des Desinfektionsmittels, wodurch es nicht mehr zur Abtötung von Mikroorganismen zur Verfügung steht, der sog. Eiweißfehler. Ebenso können Desinfektionsmittel mit Reinigungsmittelrückständen statt mit Mikroorganismen reagieren, der sog. Seifenfehler [34, 62, 63].

1.3 Ablauf der Reinigung und Desinfektion

Grundsätzlich lässt sich der Ablauf von Reinigung und Desinfektion in fünf Schritte einteilen [54, 64-66]:
Im ersten Schritt wird die Anlage mit klarem Wasser gespült, um grobe Verschmutzungen zu entfernen. Der zweite Schritt ist die Reinigung mit einem alkalischen Reinigungsmittel, bei dem Bakteriennährböden aus Lebensmittelrückständen des Produktionsprozesses von den Oberflächen abgelöst werden. Danach erfolgt im dritten Schritt ein Zwischenspülen mit klarem Wasser, um die Reinigungslösung und die darin dispergierten Schmutzpartikel entfernen. Zur Verminderung der Keimzahl wird die Anlage im vierten Schritt mit einem handelsüblichen Desinfektionsmittel gespült. Im fünften und letzten Schritt wird anschließend nochmals klares Wasser durch die Anlage gepumpt, so dass die Desinfektionsmittellösung und abgetötete Mikroorgansimen ausgespült werden.

Um mineralische Ablagerungen, wie z. B. Kalk oder Milchstein zu entfernen, wird empfohlen, den Reinigungsschritt viermal mit alkalischen und beim fünften Mal mit einem sauren Reinigungsmittel zu wiederholen.

1.3.1 CIP-Prozesse

Unter einem CIP-Prozess (CIP = Cleaning in Place) versteht man die Reinigung von kompletten Anlagen oder Rohrleitungen ohne vorheriges Demontieren der Anlage oder manueller Einwirkung. Produktionsanlagen, die mit CIP-Prozessen gereinigt werden können, sind in der Lebensmittelindustrie weit verbreitet und werden bevorzugt bei der Herstellung und Verarbeitung flüssiger Lebensmittel verwendet [30, 35, 67-69]. Der Reinigungsvorgang umfasst dabei, wie oben beschrieben, die Zirkulation von Reinigungs- und Desinfektionslösungen durch die Produktionsanlage unter einer gesteigerten Durchflussgeschwindigkeit von mindestens 2 m/s und Temperaturen zwischen 60 °C und 95 °C [35].

1.3.2 Kalte aseptische Flaschenabfüllung (CAF)

Die kalte aseptische Flaschenabfüllung (CAF = cold, aseptic filling) umfasst drei ineinander greifende Prozessschritte: Flaschenentkeimung, Abfüllung und Verschluss der Flasche.

Im ersten Schritt, der Flaschenentkeimung, werden die Flaschen mit einem Percarbonsäure-haltigen Desinfektionsmittel komplett befüllt. Parallel erfolgt die Außenbehandlung der Flaschen mit dem Desinfektionsmittel durch ein Düsensystem, wodurch eine komplette Entkeimung innen wie außen der Flaschen mit der Percarbonsäurelösung möglich ist. Nach einer definierten Einwirkzeit, abhängig vom verwendeten Produkt, wird der Desinfektionsmittelrückstand entfernt. Im Füller wird in einem zweiten Schritt das zuvor sterilisierte Abfüllprodukt in die nun entkeimten Flaschen gefüllt. Die Verschlüsse werden zum Entkeimen in ein Percarbonsäure-Tauchbad eingelegt. Danach übernimmt ein aseptischer Verschließer das Verschließen der Flaschen.

1.4 Strukturelemente der Zelle

Alle Zellen besitzen eine Barriere, die ihr Inneres vom Außenmillieu abgrenzt. Diese Barriere nennt man Cytoplasma- oder Zellmembran. Die Membran dient dem Transport lebensnotwendiger Substanzen in die Zelle hinein und sämtlicher Abfall- und Zellprodukte aus der Zelle hinaus, sowie dem Kontakt mit anderen Zellen. Innerhalb der Zelle befindet sich das Cytoplasma. Neben Wasser sind Makromoleküle, Ribosomen, kleine organische Moleküle (Vorläufer und Bausteine der Makromoleküle) und verschiedene anorganische Ionen Hauptbestandteile des Cytoplasmas. Ihre Festigkeit erhält die Zellstruktur durch die Zellwand. Diese befindet sich außerhalb der Membran und ist deutlich widerstandsfähiger als die Zellmembran. Die Zellwände von Pflanzenzellen und den meisten Mikroorganismen sind im Allgemeinen starr. Tierzellen hingegen besitzen keine Zellwand, da sie andere Möglichkeiten zum Schutz entwickelt haben.

1.4.1 Membranen der lebende Zelle

Membranen sind wichtige Polymerstrukturen einer Zelle. Sie dienen als Permeabilitätsbarriere der Zelle. Sie stellen eine Art Anker für viele Proteine und eine strukturelle Basis für energieerhaltende Reaktionen dar. Zellmembranen wurden bei zahlreichen Organismen und aus vielen verschiedenen Gründen untersucht; aus allen Studien geht ein einheitliches Prinzip hervor, der allgemeine Aufbau ist bei allen Zellmembranen gleich. Sie bestehen aus Phospholipiden und Proteinen mit hydrophilen äußeren Oberflächen und einer hydrophoben inneren Matrix. Die Lipiddoppelschicht ist die ideale strukturelle Lösung für das grundlegende Problem aller Zellen: gelöste Substanzen im Cytoplasma zu bewahren und Stoffaustausch durch die semipermeable Membran zu ermöglichen.

1.4.2 Strukturen der eukaryotischen Zelle

Zu den eukaryotischen Zellen zählt man tierische und pflanzliche Zellen, die im Vergleich zu den prokaryotischen Zellen größer sind und eine komplexere Struktur besitzen. Ein grundlegender Unterschied ist, dass Eukaryoten echte Kerne enthalten. Der Nucleus ist eine membranumschlossene Struktur, in der sich die DNA in Chromosomen organisiert. Eukaryotische Zellen enthalten Organellen, die wichtige Zellfunktionen erfüllen. Ein Organell, das in Eukaryoten vorkommt, ist das Mitochondrium. Es erzeugt die Energie der Zelle und ermöglicht den oxidativen Stoffwechsel.

Algen sind eukaryotische Mikroorganismen, die Photosynthese betreiben. In diesen Organismen, sowie in grünen Pflanzen, findet man einen weiteren Organellentyp, den Chloroplasten. In ihm befinden sich das Chlorophyll und die lichtsammelnden Funktionen, die an der Photosynthese beteiligt sind.

1.4.2.1 Die Struktur der Cytoplasmamembran

Die meisten biologischen Membranen bestehen aus einer Phospholipiddoppelschicht, die einen stark hydrophoben Anteil und einen hydrophilen Bestandteil besitzt. Der Doppelschichtcharakter von Membranen stellt die wohl stabilste Anordnung von Lipidmolekülen in wässriger Lösung dar. Die Struktur der Membran wird insgesamt durch Wasserstoffbrücken und hydrophobe Wechselwirkungen stabilisiert. Zusätzlich unterstützen Calcium- und Magnesiumionen die Stabilisierung, indem sie sich ionisch an die negativen Ladungen der Phospholipide binden.

Obwohl die Cytoplasmamembran in einer schematischen Darstellung starr und unbeweglich aussieht, ist sie beweglich und verhältnismäßig flüssig. Phospholipid- und Proteinmoleküle haben die Möglichkeit sich relativ frei auf der Membranoberfläche zu bewegen.

Man kann sich Membranen daher als flüssiges Mosaik vorstellen, in dem verschiedene auf spezifische Weise angeordnete Phospholipide und Proteine eine hochbewegliche, aber geordnete Phospholipiddoppelschicht bilden, [70].

1.4.3 Strukturen der prokaryotischen Zelle

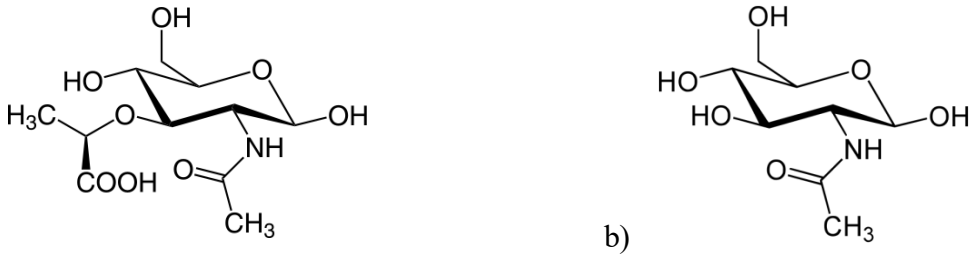
Zu den Prokaryoten zählt man u. a. Bakterien, Mykobakterien und Blaualgen. Grundsätzlich besteht eine prokaryotische Zelle aus folgenden Strukturen: Cytoplasmamembran, Zellwand, Ribosomen, Einschlüsse und Nucleoid. Die Cytoplasmamembran ist die entscheidende Permeabilitätsbarriere, die das Innere vom Äußeren der Zelle trennt. Die Zellwand, die die Zelle außerhalb der Cytoplasmamembran umhüllt, ist eine starre Struktur, die als Stütze dient und vor osmotischer Lyse schützt. Eine einzelne Prokaryotenzelle kann bis zu 10.000 Ribosomen enthalten, die zum Translationsapparat gehören; an ihnen werden die Zellproteine synthetisiert. Die Kernregion der prokaryotischen Zelle unterscheidet sich deutlich von der einer eukaryotischen Zelle. Prokaryoten besitzen keinen klar abgegrenzten Zellkern. Ein einziges DNA-Molekül liegt in einem mehr oder weniger freien Zustand in der Zelle als sogenanntes Nucleoid vor.

Vielfach bleiben die Zellen nach der Teilung zusammen; die Anordnung dieser Gruppen oder Cluster sind oft charakteristisch für bestimmte Mikroorganismen. Zum Beispiel können Kokken oder Stäbchen lange Ketten bilden. Einige Kokken bilden dünne Zellschichten, während andere in dreidimensionalen Gebilden auftreten.

1.4.3.1 Die Zellwand der Prokaryoten

Aufgrund der Konzentration an gelösten Stoffen in der Bakterienzelle entwickelt sich ein beträchtlicher Turgordruck, der in einem Bakterium, wie Escherichia coli, auf 0,202 MPa geschätzt wird. Um diesem Druck zu widerstehen, besitzen Bakterien Zellwände, die der Zelle auch Form und Starrheit verleihen. Man unterscheidet zwei Gruppen von Bakterien, grampositive und gramnegative Bakterien. Die ursprüngliche Unterscheidung zwischen Grampositiv und Gramnegativ basiert auf einer spezifischen Färbemethode, der Gramfärbung nach Hans Christian Gram (1853 – 1938). Das unterschiedliche Färbeverhalten begründet sich in Unterschieden in der Zellwandstruktur von Mikroorganismen.

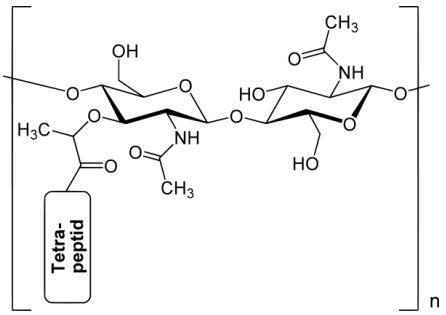
Die grampositive Zellwand besteht aus einer einzigen Molekülart, dem Peptidoglykan, mit einer Dicke von 20 – 80 nm, abhängig von der jeweiligen Bakterienart.
Die gramnegative Zellwand zeigt eine vielschichtige, komplexe Struktur, die dennoch mit ca. 10 nm deutlich dünner ist, als bei grampositiven Zellen.
Die starren Schichten grampositiver und gramnegativer Bakterien ähneln sich in ihrer Zusammensetzung sehr. Der Peptidoglykan oder Murein genannte Bestandteil ist eine Schicht aus zwei Zuckerderivaten, N-Acetylglucosamin und N-Acetylmuraminsäure, Abbildung 1-4.



(6) **(7)**

Abbildung 1-4: Strukturformeln von a) N-Acetylmuraminsäure und b) N-Acetylglucosamin

Über die Carboxylgruppe der N-Acetylmuraminsäure ist ein Tetrapeptid gebunden, bestehend aus den Aminosäuren L-Alanin, D-Alanin, D-Glutaminsäure und bei grampositiven Bakterien Lysin, bei gramnegativen Bakterien Diaminopimelinsäure, Abbildung 1-5.



(8)

Abbildung 1-5: Allgemeine Baueinheit des Peptidoglykans. M-Acetlyglucosamin und N-Acetylmuraminsäure sind β-1,4-glykosidisch verbunden. An die N-Acetylmuraminsäure ist das Tetrapeptid gebunden.

Die β-1,4-glykosidischen Bindungen, die die Zuckereinheiten innerhalb der Glykanketten miteinander verbinden, sind sehr stark. Jedoch können diese Ketten alleine nicht für die Starrheit der Peptidoglykanschicht verantwortlich gemacht werden. Ihre volle Stärke erhält die Peptidoglykanschicht durch die Quervernetzung der Tetrapeptide. Die Vernetzung bei grampositiven Bakterien erfolgt über Peptidverbindungsstücke, in gramnegativen Bakterien durch direkte Peptidbindung zwischen der Aminogruppe von Diaminopimelinsäure und der Carboxylgruppe des terminalen D-Alanins. In Abbildung 1-6 sind die Unterschiede im Zellwandaufbau am Beispiel vom grampositiven Bakterium Staphylococcus aureus und vom gramnegativen Bakterium Escherichia coli schematisch aufgezeigt, [70].

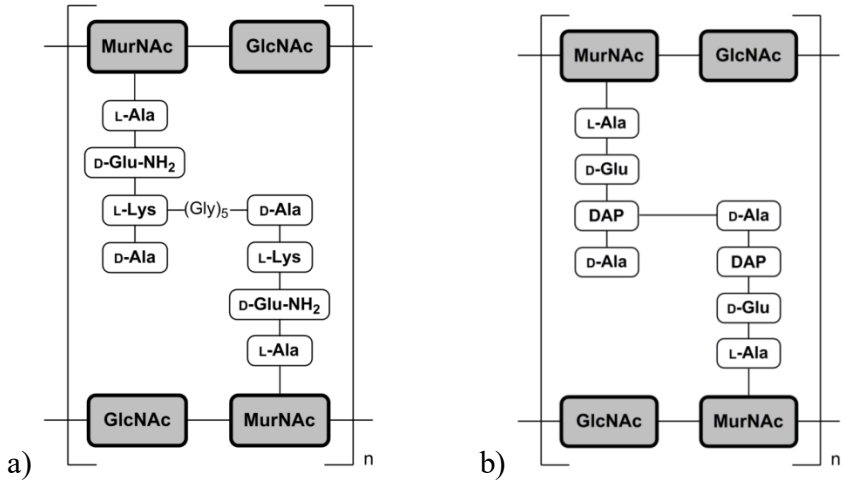


Abbildung 1-6: Schematischer Aufbau der Peptidoglykanschicht von a) Staphylococcus aureus (Grampositiv) und b) Escherichia coli (Gramnegativ)

1.5 Polymeranaloge Reaktionen

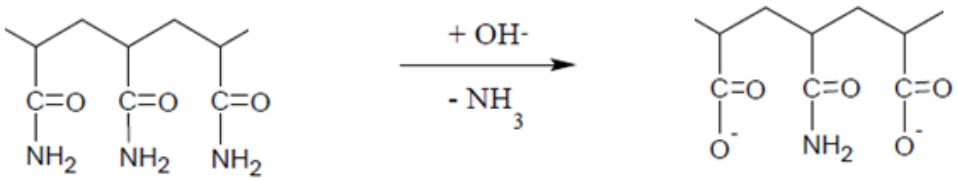
Reaktionen an Makromolekülen, bei denen die chemische Zusammensetzung und damit auch die Eigenschaften eines Polymers unter Erhalt des Polymerisationsgrads verändert werden, werden polymeranaloge Reaktionen genannt. Dazu zählen z. B. chemischer Abbau und Vernetzungsreaktionen, aber auch die Hydrolyse von Seitengruppen. Polymeranaloge Reaktionen erfolgen in der Regel über Reaktionen an funktionellen Gruppen im Polymer, z. B. H-acide Gruppen, Carbonyl-, Ester- oder Halogen-Gruppen. Technisch werden u. a. die folgenden polymeranalogen Reaktionen durchgeführt:

- Verseifung von Polyvinylacetat zu Polyvinylalkohol
- Herstellung von Ionentauschern
- Festphasensynthese von Peptiden (Merrifield-Synthese)
- Cellulosemodifizierung

Im Vergleich zu niedermolekularen Reaktionen weisen polymeranaloge Reaktionen einige deutliche Unterschiede auf. So können Produkte von Nebenreaktionen nicht vom gewünschten Produkt getrennt werden. Die Löslichkeit des chemisch modifizierten Polymers unterscheidet sich teils sehr deutlich von der des ursprünglichen Polymers, z. B. bei der Hydrolyse von Ester- zu Carboxylatgruppen. Das Ausfallen des modifizierten Polymers führt häufig dazu, dass funktionelle Gruppen, die zu diesem Zeitpunkt noch nicht umgesetzt sind, für eine Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen. Die Umsetzung läuft nicht vollständig ab und es entsteht ein inhomogenes Produkt. Außerdem treten, bedingt durch die hohe lokale Konzentration der zur Reaktion gebrachten funktionellen Gruppen im Inneren der Polymerknäuel, kinetischen Besonderheiten auf. [71-73]

Verglichen mit homogen geführten Reaktionen niedermolekularer Verbindungen sind die funktionellen Gruppen, die an einer polymeranalogen Reaktion teilnehmen, durch die Knäuelung des Makromoleküls nicht gleichmäßig verteilt. Die Reaktion kann sowohl verzögert als auch beschleunigt ablaufen.

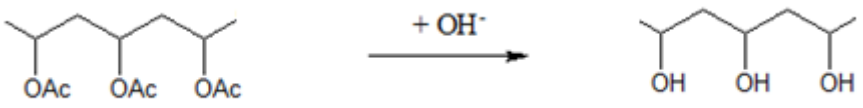
Ein Beispiel für eine sich selbst verlangsamende Reaktion ist die Hydrolyse von Polyacrylamid, vgl. Schema 1-7, bei der die Bildung negativ geladener Carboxylatgruppen eine Abstoßung der angreifenden Hydroxidionen bewirkt [71]. Zudem stoßen sich die Carboxylatgruppen untereinander ab, so dass das Polymerknäuel bei ca. 40 % Umsatz stark aufquillt [72].



(9) **(10)**

Schema 1-7: Hydrolyse von Polyacrylamid

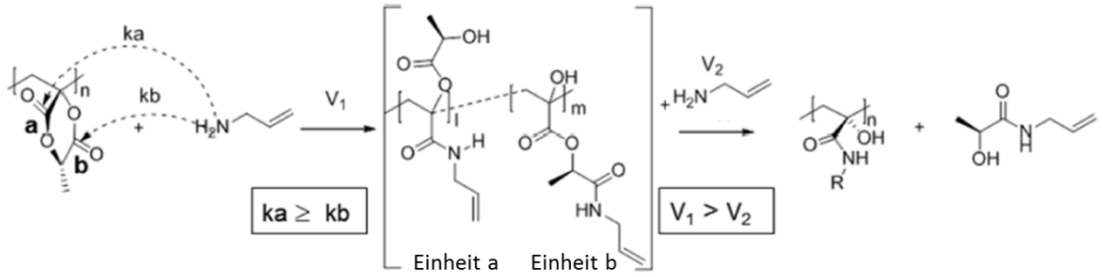
Durch Nachbargruppeneffekte kann auch eine Beschleunigung der Reaktion erfolgen, z. B. bei der Hydrolyse von Polyvinylacetat, vgl. Schema 1-8. Der Grund für die Beschleunigung ist die Adsorption von Hydroxidionen an bereits gebildete OH-Gruppen, was zu einer hohen lokalen Alkalikonzentration führt. Aus diesem Grund werden Acetylgruppen zwischen zwei Hydroxylgruppen ca. 100-mal schneller verseift als Acetylgruppen, die von weiteren Acetylgruppen umgeben sind. Zusätzlich führt die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einer Acetylgruppe und einer benachbarten Hydroxylgruppe zu einer positiven Polarisierung der Carbonylgruppe. Ausgangs- und Reaktionsprodukt unterscheiden sich in ihren Eigenschaften, z. B. in ihrer Löslichkeit, der durchschnittliche Polymerisationsgrad bleibt aber konstant. [71-73]



(11) **(12)**

Schema 1-8: Hydrolyse von Polyvinylacetat

Ein weiteres Beispiel für eine polymeranaloge Reaktion ist die Aminolyse von Polymethylenlactid mit Allylamin [74], vgl. Abbildung 1-9.



(13) **(14)** **(14)** **(15)** **(16)**

Schema 1-9: Aminolyse von Polymethylenlactid mit Allylamin

IR-Spektren des Polymers weisen auf verschiedene, unterschiedlich reaktive Ester hin, die auf Nachbargruppeneffekte zurückgeführt werden können. Die hochaktiven Ester reagieren schnell mit Nukleophilen in polymeranalogen Reaktionen [74].

Wie bereits erwähnt, sind die funktionellen Gruppen im Makromolekül durch die Knäuelstruktur nicht homogen in der Polymerlösung verteilt. Besonders deutlich wird dies bei verdünnten Polymerlösungen; in der Lösung ist der Abstand zwischen den Polymeren sehr hoch, während der Abstand der funktionellen Gruppen im jeweiligen Polymer unverändert bleibt. Deshalb kommt es in stark verdünnten Polymerlösungen vor allem zu intramolekularen Reaktionen. In Lösungen mit einer hohen Polymerkonzentration kann es auch zu intermolekularen Reaktionen kommen, was rein formal nicht einer polymeranalogen Reaktion entspricht, da sich der Polymerisationsgrad des Polymers stark erhöht.

Nach Berechnungen von Flory ist der maximale Umsatz polymeranaloger Reaktionen auf 86,5 % begrenzt, vgl. Gleichung 1-1

$$p_{max} = 1 - \frac{1}{e^2} \approx 86{,}5\ \%$$ e = Euler`sche Zahl Gl 1-1

Grundsätzlich kann ein vollständiger Umsatz nur erreicht werden, wenn die Reaktion reversibel ist und „Fehlstellen“ im Verlauf der Reaktion ausgeglichen werden können [71]

2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Percarbonsäure-haltige Desinfektionsmittel, sowohl für die Melkanlagenhygiene als auch für die kalte aseptische Flaschenabfüllung zu entwickeln.

Im ersten Teil der Arbeit stand die Untersuchung der Oxidationswirkung von Percarbonsäure-haltigen Formulierungen an verschiedenen Metallen und Polymeren im Vordergrund.

- Untersuchung der Oxidationswirkung an verschiedenen Metallen
    - Gravimetrische und optische Auswertung nach Kontakt der Metalle mit einer 0,1%-igen Gebrauchslösung der untersuchten Formulierungen
- Untersuchung der Oxidationswirkung an verschiedenen Polymeren
    - Gravimetrische und optische Auswertung verschiedener Elastomere nach Kontakt mit Konzentraten und Gebrauchslösungen (0,1 % und 0,05 %) der untersuchten Formulierungen
    - Spektroskopische Analyse (IR-Spektroskopie) verschiedener Thermoplaste nach Kontakt mit Konzentraten der untersuchten Formulierungen

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die reinigenden Eigenschaften der Percarbonsäure-haltigen Formulierung betrachtet.

- Gravimetrische Analyse der kalklösenden Eigenschaften Percarbonsäure-basierter Formulierungen und ihrer Gebrauchslösungen an Marmorwürfeln
- Gravimetrische Analyse zur Bestimmung der Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmuztungen

Im dritten Teil der Arbeit lag der Fokus auf der Entwicklung eines Percarbonsäure-basierten Desinfektionsmittels für die Melkanlagenhygiene.

- Entwicklung eines Desinfektionsreinigers für die Melkanlagenhygiene
    - Entwicklung einer Formulierung basierend auf Essigsäure, Octansäure, Fettsäuresulfonat und Wasserstoffperoxid
    - HPLC-Analyse zur Bestätigung der Zusammensetzung der entwickelten Formulierung
    - Gravimetrische Analyse zur Bestimmung der Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen
    - Untersuchung der bakteriziden Wirksamkeit nach der Prüfvorschrift EN 1276

Im letzten Teil der Arbeit sollte ein Desinfektionsmittel für die kalte aseptische Flaschenabfüllung entwickelt werden.

- Entwicklung eines Desinfektionsreinigers für die kalte aseptische Flaschenabfüllung
    - Entwicklung einer Formulierung basierend auf Essigsäure, Octansäure, Fettsäuresulfonat und Wasserstoffperoxid
    - HPLC-Analyse zur Bestätigung der Zusammensetzung der entwickelten Formulierung
    - Untersuchung der oberflächenbenetzenden Eigenschaften der entwickelten Formulierung
        - Messung der Oberflächenspannung nach Lecomte De Noüy
        - Kontaktwinkelmessung
    - Untersuchung der antimikrobiellen Eigenschaften nach der Methode „Ecolab Microbiological Services SOP # MS009 – Germicidal and Detergent Sanitizing Action of Disinfectants – Final Action“

3 Allgemeiner Teil

3.1 Untersuchung der Oxidationswirkung von säurehaltigen Formulierungen an verschiedenen Metallen und Polymeren

Die durchgeführten Versuche dienten der Untersuchung der oxidierenden Eigenschaften von Formulierungen im Entwicklungsstadium im Vergleich mit den Eigenschaften eines etablierten Percarbonsäure-basierten Produkts (Oxonia active™ 150) der Firma Ecolab Inc, St. Paul, USA.

Um statistisch aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen, wurden alle Versuche parallel 4-mal durchgeführt. Für jede Versuchsreihe wurden die Gebrauchslösungen frisch angesetzt, um einen Abbau der Aktivsubstanz während der Lagerung zu vermeiden.
Die gezeigten Versuchsergebnisse stellen jeweils die Mittelwerte der durchgeführten Versuchsreihen dar.

In allen Versuchsreihen wurde das Referenzprodukt genutzt und mit den Produkten AAT 1 (enthält Wasserstoffperoxid und Fettsäuresulfonat) und AAT 2 (enthält Wasserstoffperoxid, Essigsäure, Octansäure und Fettsäuresulfonat), vgl. Tabelle 3-1, sowie einzelnen Bestandteilen der Formulierungen verglichen. Als Blindprobe wurde immer Leitungswasser (10 °dH) getestet.

Tabelle 3-1: Formulierungen der Produkte AAT 1 und AAT 2 und der relative Vergleich relevanter Formulierungsbestandteile des Referenzprodukts

	AAT 1	AAT 2	Referenz
	Anteil [%]		Relativer Vergleich
Essigsäure	--	10	>>
Octansäure	--	5	
Fettsäuresulfonat	30	25	
H_2O_2	25	25	>>
Komplexbildner	2	2	
Lösungsvermittler	20	--	
Wasser	23	33	

3.1.1 Oxidationswirkung der säurehaltigen Formulierungen an verschiedenen Metallen

Die Massenveränderung und das äußere Erscheinungsbild sind ein Maß für die Korrosionsbeständigkeit von Metallen. In diesem Versuch wurden Metalle untersucht, die häufig in der Lebensmittelindustrie zu finden sind:

- V2A Stahl
- V4A Stahl
- Aluminium
- Messing
- Verzinktes Eisen
- Normalstahl

Die Metalle wurden für jeweils 60 min in einer 0,1 %-igen Gebrauchslösung der untersuchten Formulierungen bei Raumtemperatur gelagert und anschließend gravimetrisch ausgewertet.

V2A Stahl und **V4A Stahl** werden in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie im Anlagenbau, z. B. für Tanks und Rohrleitungen oder für Messer und Klingen eingesetzt. **Aluminium** wird ebenfalls für Lagertanks genutzt.
Die gravimetrischen Änderungen von V2A Stahl, V4A Stahl und Aluminium nach einer Kontaktzeit von 60 min mit den Percarbonsäure-haltigen Formulierungen lagen im Promille-Bereich, vgl. Tabelle 3-2. Die Standardabweichungen belegten repräsentative Mittelwerte der dargestellten Messreihen.

Tabelle 3-2: Gravimetrische Ergebnisse des Oxidationstests an V2A Stahl, V4A Stahl und Messing

	V2A Stahl		V4A Stahl		Aluminium	
	Gewichtsänderung [%]	Standard-abweichung	Gewichtsänderung [%]	Standard-abweichung	Gewichtsänderung [%]	Standard-abweichung
Leitungswasser (10°dH)	-0,0023	0,0005	-0,0023	0,0004	-0,0021	0,0010
Referenz	-0,0021	0,0004	-0,0005	0,0002	-0,0010	0,0004
AAT 1	0,0008	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0007
AAT 2	-0,0018	0,0002	-0,0002	0,0001	-0,0002	0,0033

Messing wird in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie für Flansche, Fittings und Ein- und Auslasshähne verwendet. Diese Verbindungsstellen im Anlagenbau sind schwer zu reinigende Oberflächen, an denen sich schnell Biofilme bilden können, die mit entsprechenden Desinfektionsmitteln entfernt werden müssen.
Bei der Untersuchung der oxidierenden Eigenschaften an Messing zeigte die 0,1 %-ige Gebrauchslösung des Referenzprodukts eine deutliche Gewichtsreduktion der Messingplatten von 0,31 % aufgrund des hohen Anteils an Essigsäure. Das in der Legierung enthaltene Zink wirkt, ähnlich wie bei verzinkten Eisen, als Opferanode. Die Behandlung mit den Produkten AAT 1 und AAT 2 mit niedrigeren Essigsäure-Anteilen führte zu deutlich geringeren Gewichtsreduktionen der Messingplatten. Die prozentualen Gewichtsveränderungen lagen nur bei 0,0039 % bzw. 0,0118 %, vgl. Tabelle 3-3.

Verzinktes Eisen wird in der Lebensmittel-und Getränkeindustrie für Rohrleitung, Lagertanks und andere Bauteile verwendet. Zink schützt das Eisen aktiv und passiv gegen Korrosion. Es bildet einerseits eine physikalische Barriere, andererseits schützt es auch freiliegende Eisenflächen vor Korrosion, indem es wie eine Opferanode wirkt.
In den Untersuchungen der oxidierenden Eigenschaften wurde verzinktes Eisen vom Referenzprodukt besonders stark angegriffen, die Gewichtsreduktion beträgt 0,26 %.
Die Behandlung des verzinkten Eisens mit den Produkten AAT 1 und AAT 2 führte erneut zu geringeren Gewichtsreduktionen. Die prozentualen Gewichtsveränderungen betrugen nur 0,02 % bzw. 0,01 %. Durch die Lagerung in Leitungswasser kam es zu einer Gewichtsabnahme von 0,01 %. Es ist davon auszugehen, dass sich Zinkoxid gebildet hat und im Wasser gelöst vorliegt, vgl. Tabelle 3-3.

Messer und Klingen werden sowohl aus V2A Stahl und V4A Stahl als auch aus **Normalstahl** hergestellt. Dieser ist zwar anfälliger für Korrosion, jedoch ist er auch kostengünstiger.
Die Versuche zeigten, dass es im Kontakt mit dem Referenzprodukt zu einer leichten Gewichtsreduktion von 0,05 % kam. Durch die Anwendungslösungen von AAT 1 und AAT 2 bildeten sich Rostablagerungen auf den Metallplatten, wodurch es zu einer Gewichtszunahme von 0,01 % bzw. 0,04 % kam. Auch nach Kontakt mit Leitungswasser kam es zu Bildung von Rostablagerungen und einer Gewichtszunahme von 0,01 %, vgl. Tabelle 3-3.

Die Standardabweichungen belegten repräsentative Mittelwerte der dargestellten Messreihen.

Tabelle 3-3: Gravimetrische Ergebnisse des Oxidationstests an Messing, verzinktem Eisen und Normalstahl

	Messing		Verzinktes Eisen		Normalstahl	
	Gewichtsänderung [%]	**Standard-abweichung**	**Gewichtsänderung [%]**	**Standard-abweichung**	**Gewichtsänderung [%]**	**Standard-abweichung**
Leitungswasser (10°dH)	-0,0026	0,0004	-0,0048	0,0006	0,0058	0,0007
Referenz	-0,3100	0,0220	-0,2582	0,0106	-0,0513	0,0080
AAT 1	-0,0039	0,0006	-0,0156	0,0038	0,0049	0,0008
AAT 2	-0,0118	0,0165	-0,0119	0,0028	0,0406	0,0054

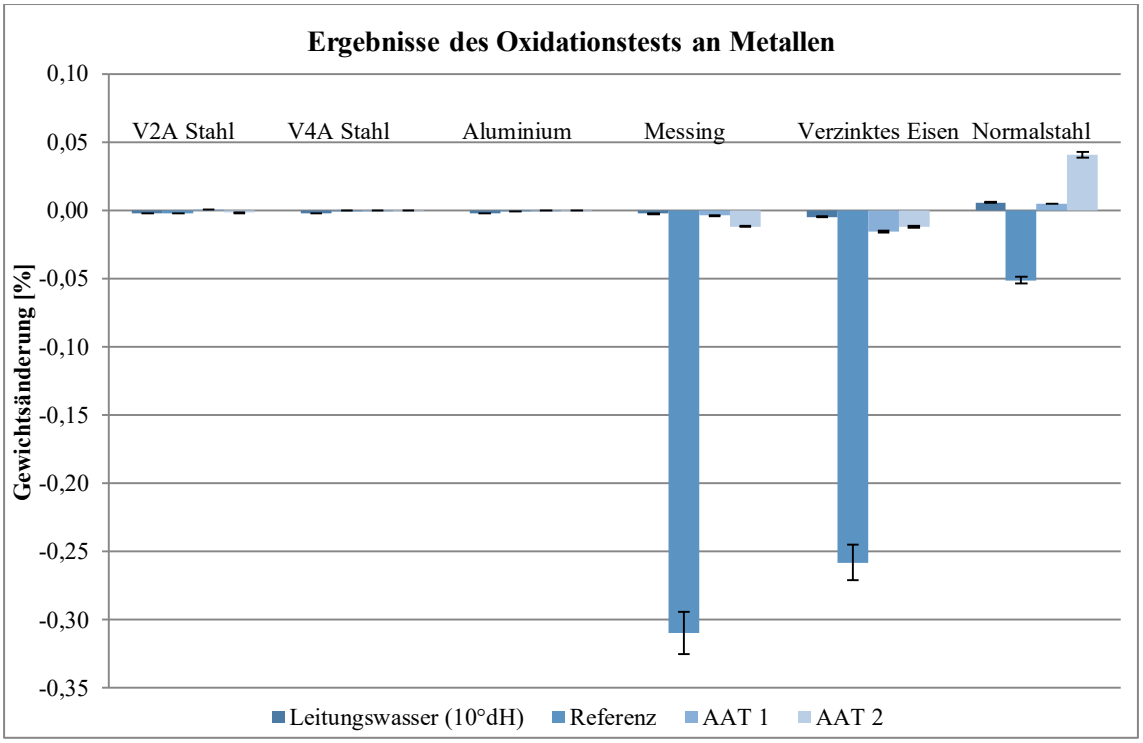


Abbildung 3-1: Ergebnisse des Oxidationstest an Metallen

Zusammenfassung

Oxidationsbeständige Metalle, wie z. B. V2A Stahl, V4A Stahl oder Aluminium, sind säurebeständig, während nicht-korrosionsbeständige Metalle, wie z. B. Messing, verzinktes Eisen oder Normalstahl, durch das stark saure Referenzprodukt oxidiert werden, was zum Massenverlust und Einbußen in der Materiallebensdauer führt. Unter diesem Gesichtspunkt muss der pH-Wert des zu entwickelnden Produkts entsprechend angepasst werden, um verbaute Metallteile bestmöglich zu schützen.

3.1.2 Oxidationswirkung der säurehaltigen Formulierungen an verschiedenen Polymeren

3.1.2.1 Oxidationstest an Elastomeren

Der Oxidationstest an Elastomeren diente der Ermittlung der Verträglichkeit verschiedener, in der Lebensmittelindustrie eingesetzten Dichtungsmaterialien gegenüber Percarbonsäure-basierten Formulierungen.

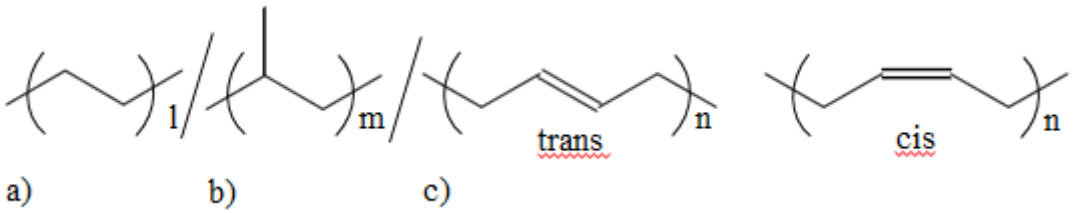
Untersucht wurden folgende Elastomere:

- Poly-(ethylen-co-propylen-co-butadien) (EPDM)
- Poly-(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) (FKM)
- Poly-(acrylnitril-co-butadien) (NBR)
- Polysiloxan (Silikon)

Die Dichtungsringe wurden für 3 Monate in Konzentrate und Gebrauchslösungen der verschiedenen Percarbonsäure-basierten Formulierungen bei Raumtemperatur eingelegt. Die Gewichtsänderungen wurden nach 1 und 3 Monaten bestimmt.

Gemäß internen Richtlinien der Firma Ecolab Inc. sind Dichtungsmaterialien mit Gewichtsänderungen von 0-5 % als geeignet zu bewerten. Gewichtsänderungen zwischen 5 und 10 % weisen auf einen beginnenden oxidativen Abbau der Dichtungsmaterialien hin, das entsprechende Polymer ist nur bedingt geeignet. Dichtungsmaterialien mit einer Gewichtsänderung von über 10 % sind nicht für den Gebrauch mit Percarbonsäure-basierten Formulierungen geeignet.

Dichtungsringe aus Poly-(ethylen-co-propylen-co-butadien) werden aufgrund ihrer hervorragenden Beständigkeit gegenüber Wasser und wässrigen Systemen genutzt. Sie gehören zu den am weitesten verbreiteten Werkstoffen in der Lebensmittel-, Getränke- und Pharmaindustrie. Poly-(ethylen-co-propylen-co-butadien) wird durch Copolymerisation von Ethen und Propen und anschließender Propfcopolymerisation mit einem Dien, meist 1,2-Butadien, hergestellt, vgl. Abbildung 3-2. Polybutadien kann in cis-, trans- oder 1,2-Konfiguration auftreten.



(17) **(18)** **(19)**

Abbildung 3-2: Strukturformeln der Polymereinheiten des EPDM: a) Polyethylen, b) Polypropylen und c) Polybutadien in trans- und cis-Konfiguration

Laut Hersteller (Freudenberg Sealing Technologies) zeigen Dichtungen aus EPDM eine hohe Medienbeständigkeit in Heißwasser, Dampf, Säuren und Laugen, sowie in allen polaren Medien, wodurch sie auch in CIP-Prozessen genutzt werden können. Es gilt zu beachten, dass EPDM in unpolaren Medien nur bedingt verwendbar ist.

Die Versuchsergebnisse, dargestellt in Tabelle 3-4 und Abbildung 3-3, zeigten, dass die Konzentrate der untersuchten Percarbonsäure-basierten Formulierungen einen starken schädlichen Einfluss auf EPDM haben. Das Referenzprodukt führte nach 1 Monat zu einer Gewichtszunahme von 13,76 %, nach 3 Monate erhöhte sich diese auf 28,03 %. Die Formulierung AAT 1 zeigte die geringste Auswirkung auf die Gewichtsveränderung. Nach 1 Monat im Konzentrat stieg das Gewicht um 11,16 % an, nach 3 Monaten um 21,12 %. Das Produkt AAT 2 führte bereits nach 1 Monat zu einer Gewichtszunahme von 29,61 %, nach 3 Monaten zu einer Zunahme von 36,33 %. In der Polymerstruktur ist vor allem die C-C-Doppelbindung im Polybutadien, vgl. Abbildung 3-11 c, anfällig für oxidative Angriffe. Durch Epoxidierung der C-C-Doppelbindung und anschließende Dihydroxylierung wird der Kunststoff polarer, wodurch Flüssigkeit in die freien Volumina eindringen und das Gewicht des Dichtungsrings erhöhen kann.

Die Gebrauchslösungen der einzelnen Formulierungen führten insgesamt zu geringeren Gewichtszunahmen Das Referenzprodukt bewirkte dennoch Gewichtszunahmen bis zu 10 %. Die Auswirkungen der Formulierung AAT 1 und AAT 2 waren im Vergleich dazu deutlich geringer, AAT 2 um 5 % Gewichtszunahme, AAT 1 unter 5 %. Die Standardabweichungen zeigten einige geringe Streuung der ermittelten Werte.

Tabelle 3-4: Prozentuale Gewichtsänderung von Dichtungsringen aus EPDM nach 1 und 3 Monaten

		1 Monat		3 Monate	
	Einsatz-konzentration [%]	**Gewichts-änderung [%]**	**Standard-abweichung**	**Gewichts-änderung [%]**	**Standard-abweichung**
Leitungswasser (10 °dH)		0,46	0,03	1,30	0,01
Referenz	Konz.	13,76	0,37	28,03	0,09
	0,10%	8,05	0,08	12,08	0,09
	0,05%	5,35	0,14	8,59	0,11
AAT 1	Konz.	11,16	0,02	21,12	0,02
	0,10%	2,26	0,02	3,43	0,02
	0,05%	1,85	0,02	2,83	0,02
AAT 2	Konz.	29,61	0,27	36,33	0,12
	0,10%	4,46	0,13	8,50	0,06
	0,05%	3,42	0,03	4,91	0,05

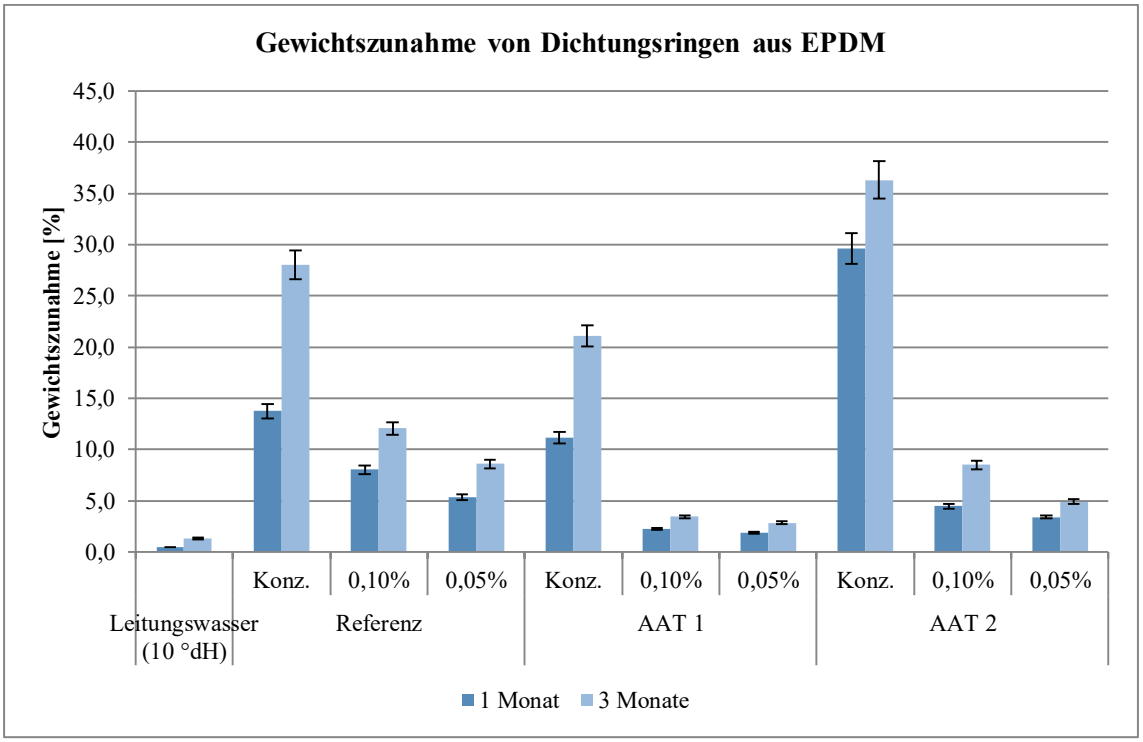
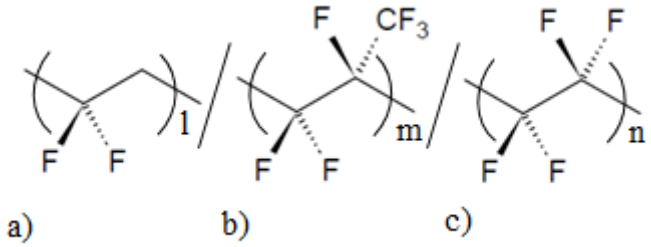


Abbildung 3-3: Ergebnisse des Oxidationstests am Polymer EPDM

Dichtungsmaterialien aus Fluorkautschuken werden aufgrund der ausgezeichneten Temperaturbeständigkeit von bis zu 140 °C und der Beständigkeit gegenüber aggressiven Medien in der Lebensmittel- und pharmazeutischen Industrie eingesetzt. Der wichtigste Polymertyp ist Poly-(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen). Um eine nochmals verbesserte chemische Stabilität zu erhalten, werden auch Terpolymere aus Poly-(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen-co-tetrafluorethylen) genutzt, vgl. Abbildung 3-4. Im Vergleich zu Dichtungsmaterialien aus Poly-(ethylen-co-propylen-co-butadien) bieten Fluorkautschuke eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Mineralölen und Fetten.



(20) **(21)** **(22)**

Abbildung 3-4: Strukturformeln der Polymereinheiten des FKM: a) Polyvinylidenfluorid, b) Polyhexafluorpropylen und c) Polytetrafluorethylen

Die untersuchten Dichtungsringe aus Fluorkautschuk reagierten deutlich weniger auf die untersuchten Produktkonzentrate und -lösungen als Dichtungsringe aus EPDM. Die durchschnittliche Gewichtszunahme der Dichtungsringe aus FKM betrug weniger als 1 %, vgl. Tabelle 3-5 und Abbildung 3-5.

Das Konzentrat und die 0,1 %-ige Gebrauchslösung des Referenzprodukts führten zu den stärksten Gewichtszunahmen von 0,65 % und 0,44 % nach 3 Monaten. Dichtungsringe, die in der 0,05 %-igen Gebrauchslösung des Referenzprodukts eingelegt waren, zeigten hingegen die geringste Gewichtszunahme von 0,15 % nach 3 Monaten. Dichtungsringe aus FKM, die 3 Monate im Konzentrat der Formulierung AAT 1 eingelegt waren, zeigten im Vergleich zum Referenzprodukt eine 34 % geringere Gewichtszunahme. Der Kontakt mit einer 0,1 %-ige Gebrauchslösung der Formulierung AAT 2 über 3 Monate führte im Vergleich zum Referenzprodukt zu einer 13 % geringeren Gewichtszunahme.

Die Standardabweichungen zeigten eine geringe Streuung der ermittelten Werte.

Tabelle 3-5: Prozentuale Gewichtsänderung von Dichtungsringen aus FKM nach 1 und 3 Monaten

		1 Monat		3 Monate	
	Einsatz-konzentration [%]	**Gewichts-änderung [%]**	**Standard-abweichung**	**Gewichts-Änderung [%]**	**Standard-abweichung**
Leitungswasser (10 °dH)		0,13	0,00	0,21	0,00
Referenz	Konz.	0,64	0,01	0,65	0,01
	0,10%	0,43	0,01	0,44	0,01
	0,05%	0,26	0,01	0,32	0,00
AAT 1	Konz.	0,26	0,01	0,29	0,00
	0,10%	0,25	0,00	0,28	0,00
	0,05%	0,11	0,00	0,15	0,00
AAT 2	Konz.	0,48	0,00	0,52	0,00
	0,10%	0,31	0,00	0,38	0,01
	0,05%	0,21	0,00	0,22	0,00

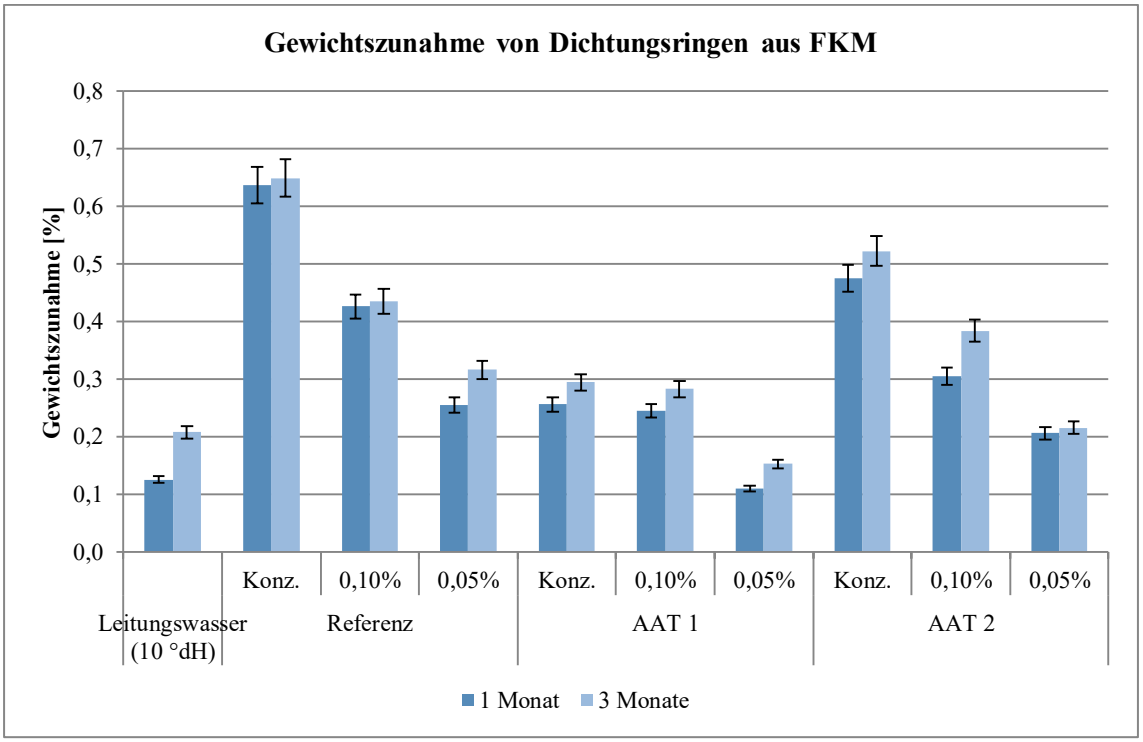
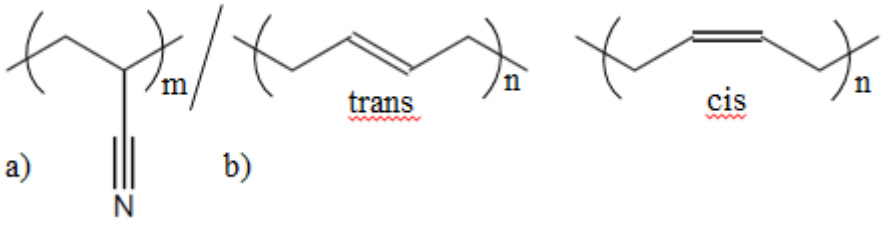


Abbildung 3-5: Ergebnisse des Oxidationstests am Polymer FKM

Werkstoffe aus Poly-(acrylnitril-co-butadien) werden in der Prozesstechnik aufgrund ihrer mechanischen Beständigkeit für Anwendungen eingesetzt, in denen ein großer Energieeintrag in die Dichtung stattfindet, jedoch keine hohen Temperaturanforderungen gestellt werden. Poly-(acrylnitril-co-butadien) wird aus Acrylnitril und 1,3-Butadien copolymerisiert, vgl. Abbildung 3-6.



23) **(24)**

Abbildung 3-6: Strukturformeln der Polymereinheiten des ABS: a) Polyacrylnitril und b) Polybutadien in trans- und cis-Konfiguration

Dichtungen aus NBR bieten eine gute Mineralölbeständigkeit und sind resistent gegenüber pflanzlichen und tierischen Ölen, Silikonen und verdünnten Säuren und Laugen bei Raumtemperatur.

Die Dichtungsringe aus NBR wurden vom Konzentrat des Referenzprodukts innerhalb eines Monats komplett zerstört. Die Gebrauchslösungen des Referenzprodukts bewirkten die höchsten Gewichtszunahmen zwischen 20 % und 35 %. Im Vergleich dazu zeigte die Formulierung AAT 2 in den Gebrauchslösungen geringere Gewichtszunahmen zwischen 10 % und 25 %. Die Dichtungsringe im Konzentrat von AAT 2 wurden nicht zerstört und nahmen zwischen 25 % und 30 % an Gewicht zu. Die Formulierung AAT 1 bewirkte die niedrigsten Werte bei der Gewichtszunahme. Sowohl die Ergebnisse des Konzentrats als auch die der Gebrauchslösungen lagen unter 20 %.
Vor allem die C-C-Doppelbindungen des Polybutadiens, vgl. Abbildung 3-6, können von den Percarbonsäuren leicht oxidativ angegriffen werden, zur vollständigen Zerstörung des Polymers kommen kann. Die beobachtete Gewichtszunahme der Dichtungsringe kann auf eine Epoxidierung der C-C-Doppelbindung und anschließende Dihydroxylierung zurückgeführt werden.

Die Ergebnisse des Oxidationstests an NBR sind in Tabelle 3-6 und Abbildung 3-7 dargestellt.

Tabelle 3-6: Prozentuale Gewichtsänderung von Dichtungsringen aus NBR nach 1 und 3 Monaten

		1 Monat		3 Monate	
	Einsatz-konzentration [%]	Gewichts-änderung [%]	Standard-abweichung	Gewichts-änderung [%]	Standard-abweichung
Leitungswasser (10 °dH)		0,08	0,01	2,09	0,04
	Konz.	zerstört		zerstört	
Referenz	0,10%	19,75	0,02	34,24	0,34
	0,05%	8,42	0,09	21,47	0,17
	Konz.	13,77	0,05	19,03	0,16
AAT 1	0,10%	7,79	0,03	12,54	0,25
	0,05%	5,21	0,01	10,55	0,22
	Konz.	24,88	0,06	30,24	0,08
AAT 2	0,10%	11,78	0,09	22,89	0,04
	0,05%	8,91	0,03	20,76	0,12

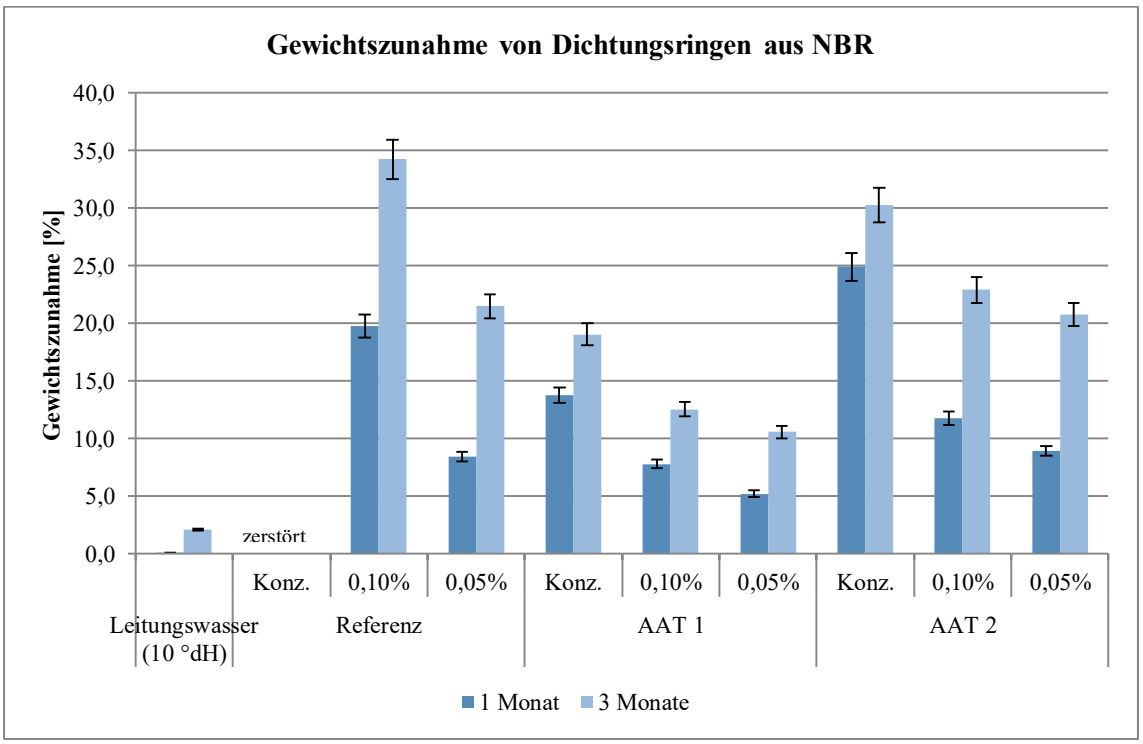
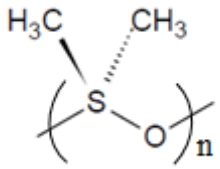


Abbildung 3-7: Ergebnisse des Oxidationstests am Polymer NBR

Dichtungsringe aus Polysiloxan , vgl. Abbildung 3-8, werden aufgrund ihrer sehr guten physiologischen Eigenschaften in Klappendichtungen verwendet.



(25)

Abbildung 3-8: Strukturformel der Polymereinheit von Polysiloxan

Silikonprodukte werden außerdem in Anwendungen im Lebensmittel- und Pharmaziebereich bei wenig aggressiven Medien bevorzugt, da der Werkstoff eine hohe Reinheit besitzt. Zu den weiteren Produkteigenschaften gehören eine gute Beständigkeit gegenüber synthetischen, tierischen und pflanzlichen Ölen, Glykolen, schwer entflammbaren Hydraulikflüssigkeiten und verschiedenen Lösemitteln. Nicht beständig sind Silikonprodukte in niedermolekularen Estern und Ethern sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Silikondichtungen sollten nicht in konzentrierten oxidierenden Medien, sowie in Wasser und Dampf über 100 °C verwendet werden.

Die Versuche an Dichtungsringen aus Silikon zeigten, dass die Konzentrate des Referenzprodukts und der Formulierung AAT 2 ähnliche Auswirkungen auf die Gewichtszunahme des Polymers hatten. Die Ergebnisse des Versuchs mit dem Konzentrat der Formulierung AAT 1 lagen im Vergleich dazu 51 % unter den Ergebnissen des Referenzprodukts und der Formulierung AAT 2. Im Bereich der Gebrauchslösungen (0,1 % und 0,05 %) zeigten die Formulierungen AAT 1 und AAT 2 vergleichbare Ergebnisse, die durchschnittlich 63 % unter denen des Referenzprodukts lagen, vgl. Tabelle 3-7 und Abbildung 3-9. Die Standardabweichungen belegten repräsentative Mittelwerte der dargestellt Messreihen.

Tabelle 3-7: Prozentuale Gewichtsänderung von Dichtungsringen aus Silikon nach 1 und 3 Monaten

		1 Monat		3 Monate	
	Einsatz-konzentration [%]	Gewichts-änderung [%]	Standard-abweichung	Gewichts-änderung [%]	Standard-abweichung
Leitungswasser (10 °dH)		0,18	0,02	0,31	0,00
Referenz	Konz.	3,26	0,02	3,77	0,04
	0,10%	2,87	0,03	3,00	0,07
	0,05%	2,42	0,02	2,58	0,04
AAT 1	Konz.	1,48	0,01	1,98	0,02
	0,10%	0,42	0,02	1,09	0,02
	0,05%	0,16	0,02	0,46	0,01
AAT 2	Konz.	3,49	0,03	3,79	0,02
	0,10%	0,27	0,01	0,72	0,01
	0,05%	0,13	0,02	0,69	0,01

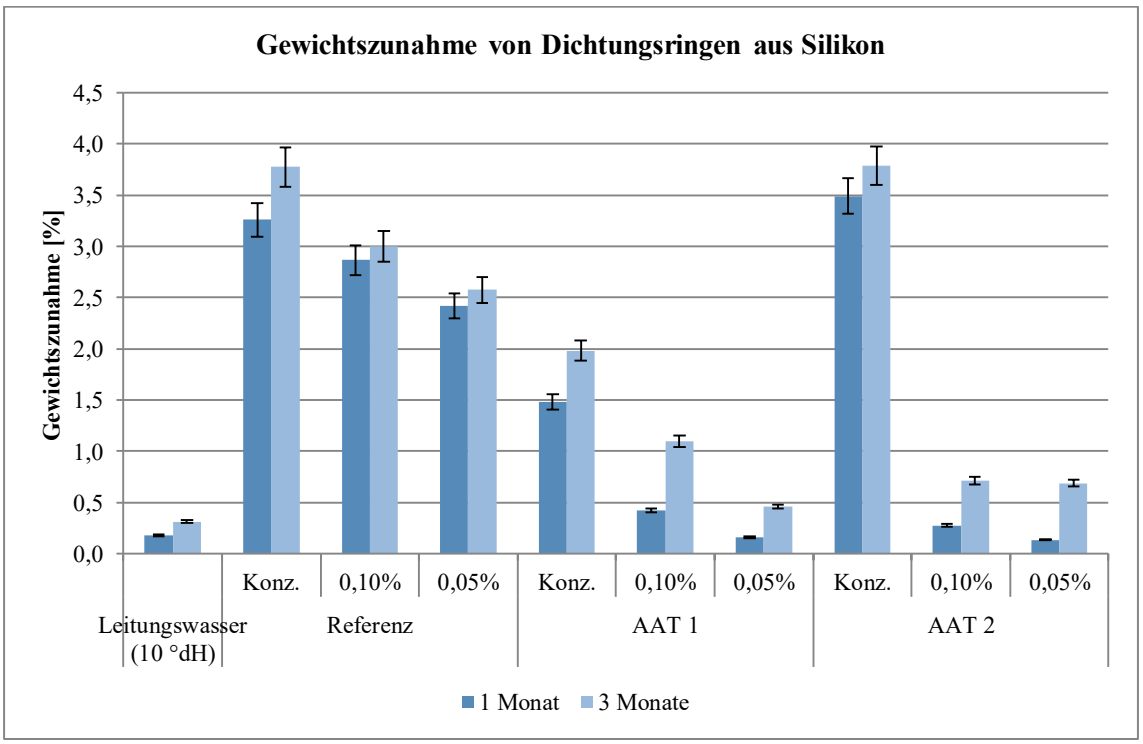


Abbildung 3-9: Ergebnisse des Oxidationstests am Polymer Silikon

Zusammenfassung

Das Referenzprodukt führte zur stärksten Gewichtszunahme bei allen untersuchten Polymeren, das Konzentrat zerstörte den Kunststoff NBR innerhalb eines Monats vollständig. Die Formulierungen AAT 1 und AAT 2 zeigten im Vergleich zum Referenzprodukt geringere Gewichtszunahmen sowohl beim Konzentrat als auch bei den entsprechenden Gebrauchslösungen. Diese Ergebnisse sind auf einen niedrigeren Säure-Anteil zurückzuführen. Die Formulierung AAT 1 schnitt im direkten Vergleich mit AAT 2 besser ab, da sie keine Carbonsäuren enthielt. Dennoch wird die Produktentwicklung mit der Formulierung AAT 2 fortgeführt, weil die darin enthaltene Essigsäure für die entkalkende Wirksamkeit, vgl. Kapitel 3.2.1., zwingend notwendig ist.

3.1.2.2 Oxidationstest an Thermoplasten, die in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden

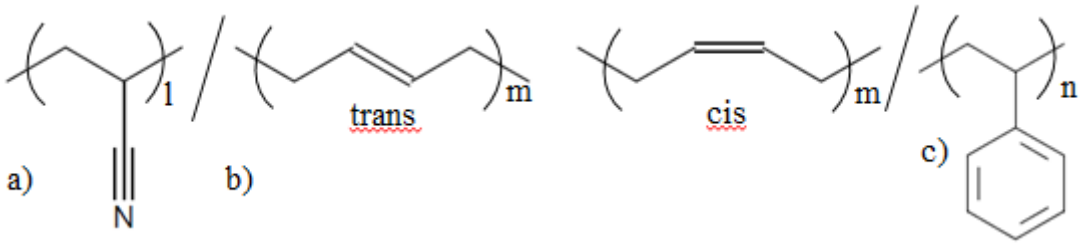
Der Oxidationstest an Thermoplasten diente der Ermittlung der Verträglichkeit verschiedener, in der Lebensmittelindustrie eingesetzten Kunststoffen gegenüber unterschiedlichen Percarbonsäure-basierten Formulierungen und ihren einzelnen Bestandteilen.

Untersucht wurden folgende Materialien:

- Poly-(acrylnitril-co-butadien-co-styrol) (ABS)
- Polycarbonat (PC)
- Polyethylen (PE)
- Polyoxymethylen (POM)

Die Kunststoffe wurden für 3 Monate in Konzentrate des Referenzprodukts und der Formulierung AAT 2 bei Raumtemperatur eingelegt und anschließend mit einem IR-Mikroskop analysiert, um polymeranaloge Reaktionen und oxidative Angriffe auf die Polymerkette auszuschließen, vgl. Kapitel 1.5.

Polymerblends, wie z. B. Poly-(acrylnitril-co-butadien-co-styrol) (Abbildung 3-10), werden immer häufiger hergestellt, um neue Werkstoffe mit spezifischen Eigenschaften zu erhalten. Besonderes Interesse gilt heterogenen Polymerlegierungen mit einer harten und spröden Thermoplastmatrix und einem weichem und zähen Elastomer als disperser Phase. Diese Morphologie findet man bei vielen schlagzähen Kunstoffen, wie z. B. dem Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer.



(23) **(24)** **(26)**

Abbildung 3-10: Strukturformeln der Polymereinheiten des ABS: a) Polyacrylnitril, b) Polybutadien in trans- und cis-Konfiguration und c) Polystyrol

ABS kann durch jedes thermoplastische Standardverfahren verarbeitet werden. Es wird z. B. für Ablaufrohre und Spezialformen oder auch Kühlschrankauskleidungen verwendet.

Die Abbildungen 3-11 und 3-12 zeigen die Gegenüberstellung der IR-Spektren von unbehandeltem ABS und ABS nach 3-monatiger Lagerung im Referenzprodukt und der Formulierung AAT 2. Das Vorhandensein der C-H-Valenzschwingungen im Bereich 2850-2960 cm^{-1} und der C=C-Valenzschwingungen im Bereich 1640-1680 cm^{-1} in allen Spektren belegte, dass das oxidationsanfällige Polybutadien nicht von den Percarbonsäuren angegriffen wurde. Die weniger oxidationsanfälligen Bestandteile Polyacrylnitril und Polystyrol zeigten sich durch charakteristische Banden der C-N-Valenzschwingungen bei 1180-1360 cm^{-1} und aromatischen Valenzschwingungsbanden bei 3000-3100 cm^{-1} und 1450-1600 cm^{-1}.

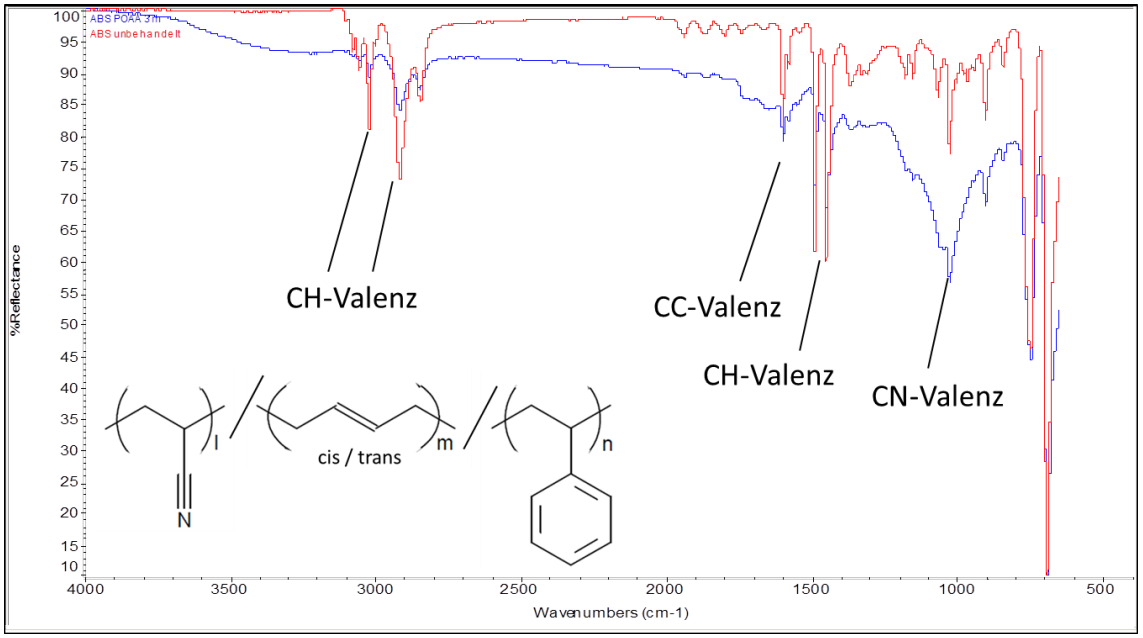


Abbildung 3-11: IR-Spektren von ABS; unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung im Referenzprodukt (blau)

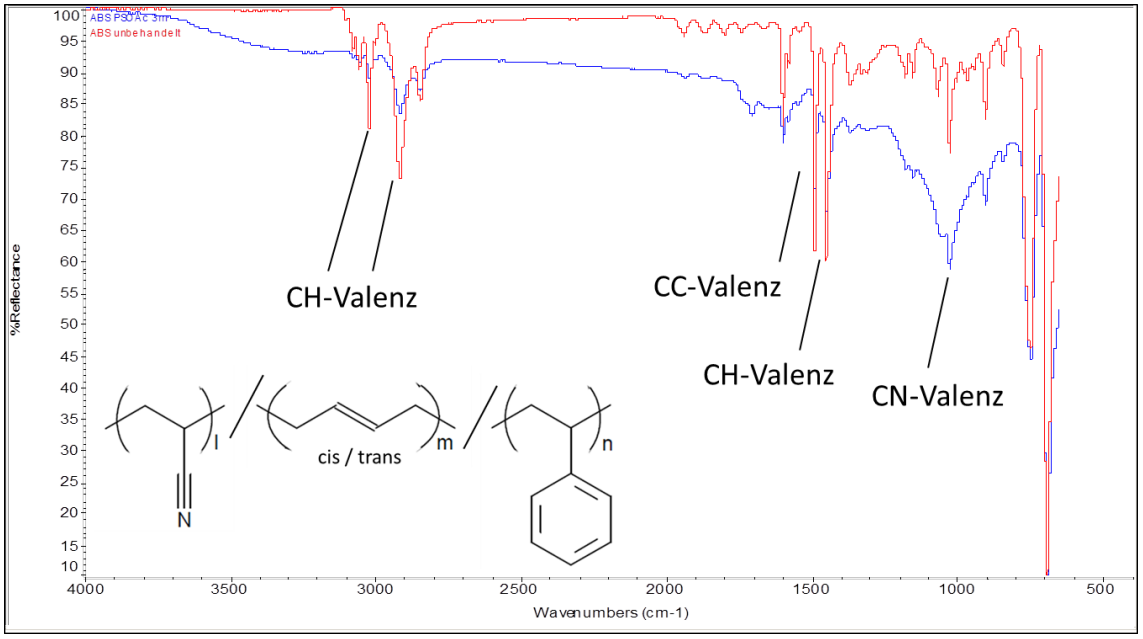
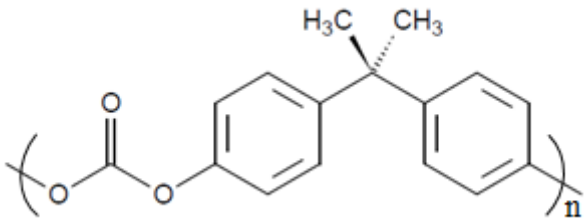


Abbildung 3-12: IR-Spektren von ABS; unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung in AAT 2 (blau)

Polycarbonate, vgl. Abbildung 3-13, besitzen eine komplexe aromatische Struktur, die die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Kunststoffs bestimmen. Polycarbonate sind nicht kristallin, aber gegenüber mechanischer Belastung fast so beständig wie das hochkristalline Nylon oder Acetal-Kunststoffe.
Die große aromatische Komponente in der Molekülstruktur führt, zusammen mit großen Seitengruppen und Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Carbonaten, zur Beständigkeit gegenüber intermolekularen Bewegungen und einer hohen Materialfestigkeit.



(27)

Abbildung 3-13: Strukturformel von Polycarbonat, basierend auf Bisphenol A und Phosgen

Polycarbonate besitzen ein sehr geringes Wasserabsorptionsvermögen, mäßig gute Wärmebeständigkeit, gute elektrische Isolierfähigkeit, hohe Transparenz und hervorragende Dimensionsstabilität und Schlagzähigkeit. Die gute Witterungsstabilität kann durch Zugabe entsprechender UV-Absorber noch erhöht werden. Verwendung finden Polycarbonate vor allem in Speichermedien, Isolierfolien, bruch- bzw. kugelsicheren Platten, sowie als Fasern in textilen Mischgeweben für pflegeleichte Kochwäsche.

In den Abbildungen 3-14 und 3-15 werden die IR-Spektren von unbehandeltem PC und PC nach 3-monatiger Lagerung im Referenzprodukt Oxonia active™ 150 und der Formulierung AAT 2 gegenüber gestellt. Die vorhandenen C-H-Valenzschwingungen bei 2850-2960 cm^{-1} sowie die C=O-Valenzschwingung bei 1690-1760 cm^{-1} und die C-O-Valenzschwingungen im Bereich von 1000-1300 cm^{-1} belegen, dass weder die Methylgruppen noch die Carbonylgruppe im Polycarbonat oxidativ angegriffen worden sind.

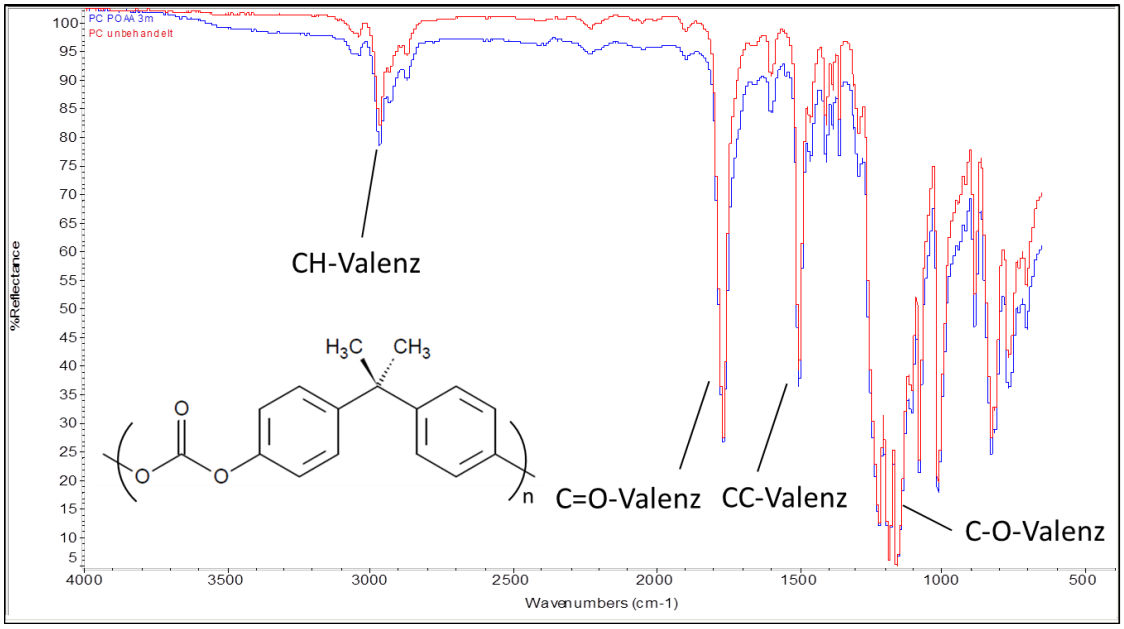


Abbildung 3-14: IR-Spektren von Polycarbonat; unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung im Referenzprodukt (blau)

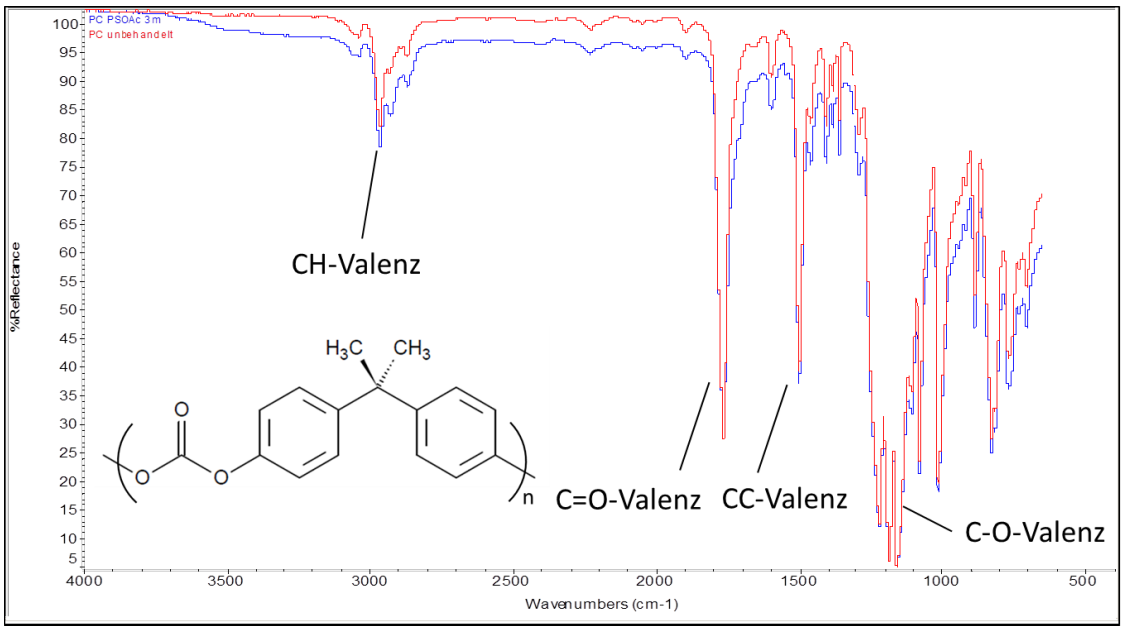
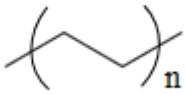


Abbildung 3-15: IR-Spektrum von Polycarbonat, unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung in AAT 2 (blau)

Polyethylen, vgl. Abbildung 3-16, ist ein Sammelbegriff für die durch die Polymerisation von Ethen entstandenen Polymere.



(17)

Abbildung 3-16: Strukturformel von Polyethylen

Mit steigender Verzweigung nimmt die Dichte des Polyethylens mehr und mehr ab. Das nur schwach verzweigte HD-PE hat eine Dichte von ca. 0,94 – 0,97 g/cm³ und eine Kristallinität von ca. 60 – 80 %, während das stark verzweigte LD-PE eine geringere Dichte von ca. 0,915 – 0,935 g/cm³ und eine niedrigere Kristallinität von ca. 40 – 50 % besitzt. Untersucht wurde HD-PE, das in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie vor allem für Speichertanks und Transportkanister oder –Flaschen verwendet wird.
Die Verarbeitung von Polyethylenen als thermoplastische Werkstoffe kann durch Spritzguss, Extrusion, Extrusionsblasen und bei Beschichtungen durch Flammspritzen, Wirbelsintern oder elektrostatisches Spritzen von Pulvern erfolgen. Zur Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit können Polyethylene durch γ-Strahlen vernetzt werden.
Standard-Polyethylen ist bei Raumtemperatur in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, zeigt sehr gute Chemikalienbeständigkeit und eine sehr geringe Wasserdampfdurchlässigkeit, jedoch eine relativ hohe Durchlässigkeit für Gase und Aromastoffe. Bei höheren Temperaturen werden Polyethylene von Aromaten und bestimmte Chlorkohlenwasserstoffe angegriffen.

Die Gegenüberstellung der IR-Spektren von unbehandeltem HD-PE und HD-PE nach 3-monatiger Lagerung im Referenzprodukt und der Formulierung AAT 2 wird in den Abbildungen 3-17 und 3-18 gezeigt. Sowohl das Spektrum des unbehandelten HD-PE als auch die beiden Spektren des mit Percarbonsäure-haltigen Produkten behandelten HD-PE zeigten die typischen CH-Valenzschwingungen bei 2850-2960 cm^{-1} und CH-Deformationsschwingungsbanden bei 1430-1470 cm^{-1} und bei 720 cm^{-1}. Das Auftreten einer schwachen C=O-Valenzschwingung bei 1724 cm^{-1} wurde der Carbonylgruppe einer Carbonsäure zugeordnet. Es ist davon auszugehen, dass das Polymer vor der

Messung nicht ausreichend gereinigt worden ist. Es konnten optisch keine Defekte in der Polymeroberfläche nachgewiesen werden.

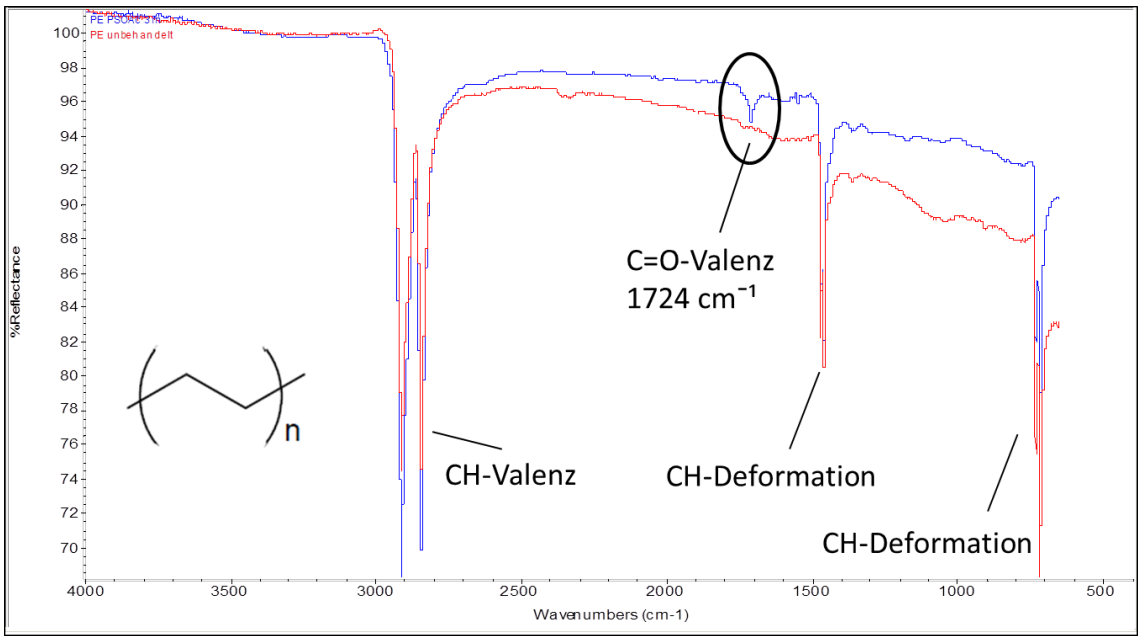


Abbildung 3-17: IR-Spektrum von Polyethylen, unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung im Referenzprodukt (blau)

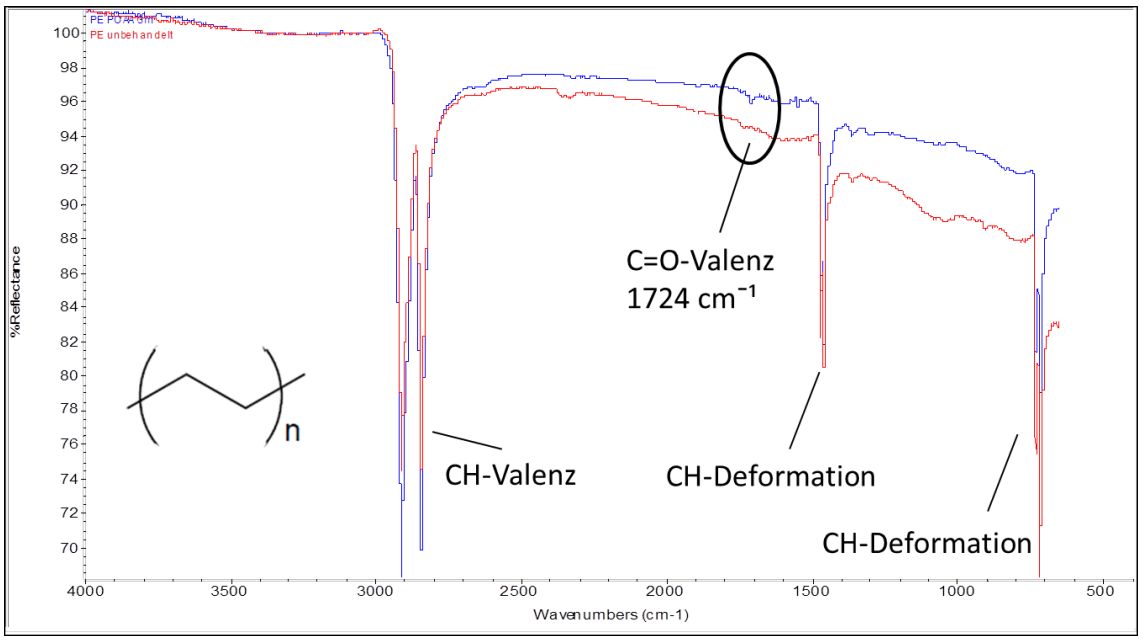
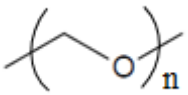


Abbildung 3-18: IR-Spektrum von Polyethylen, unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung in AAT 2 (blau)

Der hohe Kristallinitätsgrad (ca. 75 – 85 %) von **Polyoxymethylen** (Abbildung 3-19) gibt dem Werkstoff eine ausgezeichnete Festigkeit, Steifigkeit, Oberflächenhärte und Lösungsmittelbeständigkeit. Nur gegenüber starken Säuren und Oxidationsmitteln reagiert Polyoxymethylen empfindlich. Polyoxymethylen zeigt nur geringe Neigung zu Ermüdungsbrüchen, weshalb es in der Lebensmittelindustrie häufig für Gussformen verwendet wird.



(28)

Abbildung 3-19: Strukturformel von Polyoxymethylen

Die Abbildungen 3-20 und 3-21 zeigen IR-Spektren von unbehandeltem POM im Vergleich mit POM nach 3-monatiger Lagerung im Referenzprodukt und der Formulierung AAT 2. Auffällig in den beiden Spektren des mit Percarbonsäure-haltigen Formulierungen behandelten POM war der schwache Peak bei 1690-1760 cm^{-1}. Das Vorhandensein der C=O-Valenzschwingung wurde wie beim Polyethylen der Carbonylgruppe einer Carbonsäure zugeordnet. Es ist davon auszugehen, dass das Polymer vor der Messung nicht ausreichend gereinigt worden ist. Optisch konnten keine Defekte in der Polymeroberfläche nachgewiesen werden.

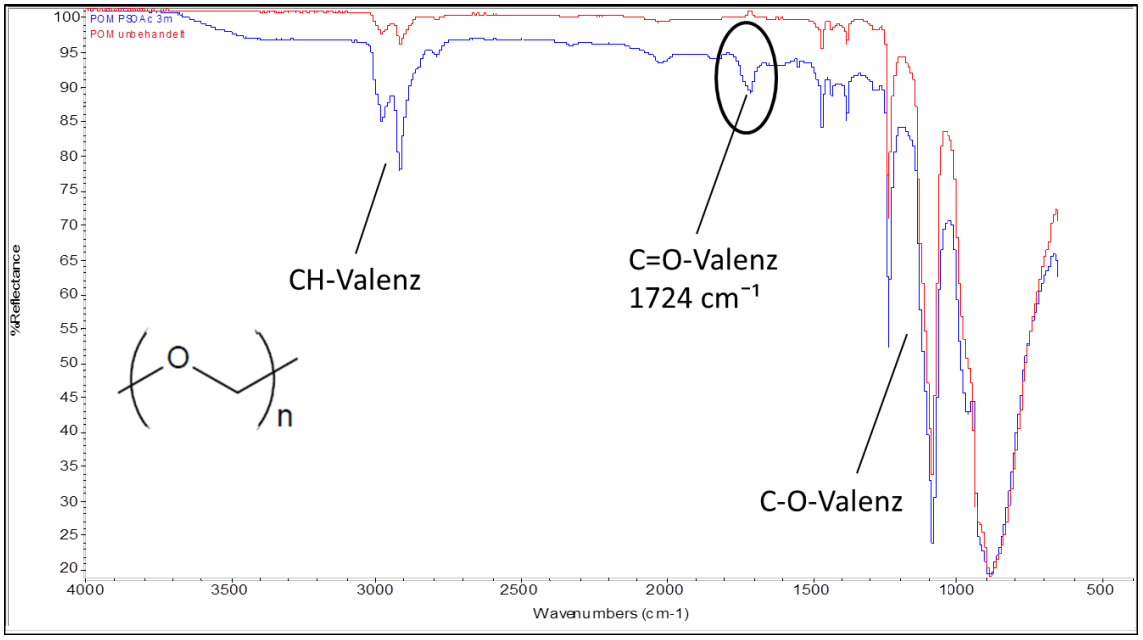


Abbildung 3-20: IR-Spektrum von Polyoxymethylen, unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung im Referenzprodukt (blau)

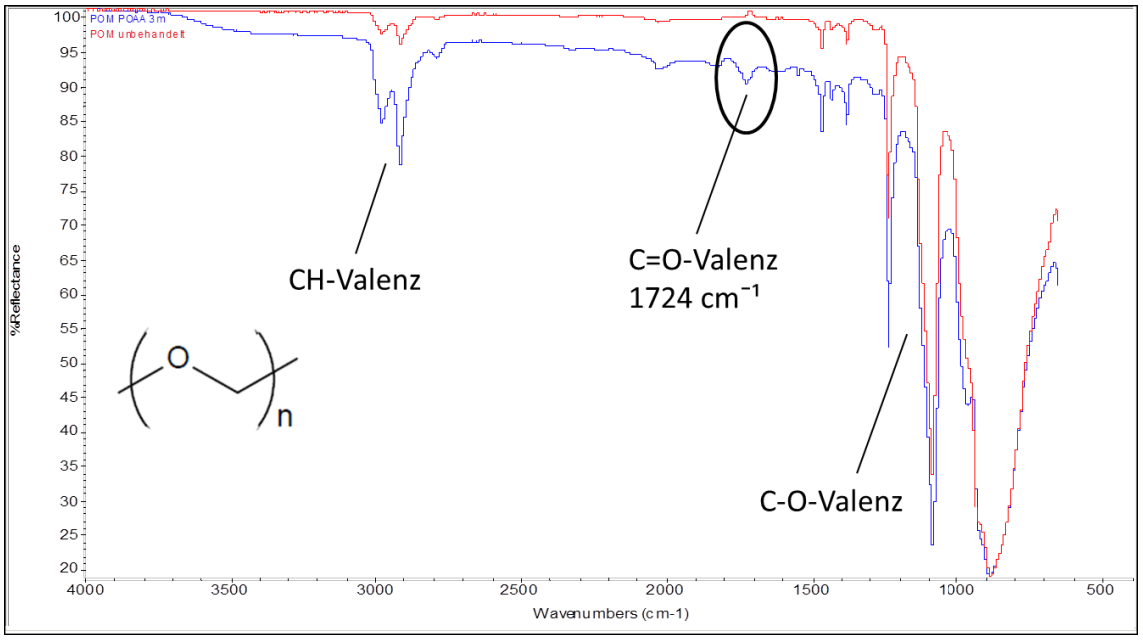


Abbildung 3-21: IR-Spektrum von Polyoxymethylen, unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung in AAT 2 (blau)

Zusammenfassung

Unter den gegebenen Bedingungen und der genutzten Messmethode konnten nach 3-monatiger Lagerung im Referenzprodukt und der Formulierung AAT 2 keine oxidativen Schäden an den untersuchten Kunststoffen nachgewiesen werden. Selbst ABS mit C-C-Doppelbindungen in seiner Polymerstruktur, vgl. Abbildungen 3-11 und 3-12, blieb intakt. Der Vergleich mit den Ergebnissen des Oxidationstests an NBR, vgl. Abbildung 3-7, führte zu der Annahme, dass das Polybutadien in ABS aufgrund seiner „Einbettung“ in eine Thermoplastmatrix aus Poly-(acrylnitril-co-styrol) besser vor Oxidation geschützt ist.

Die Auswertung der IR-Spektren zeigte, dass in keinem Fall polymeranaloge Reaktionen aufgetreten sind.

3.2 Untersuchung der kalklösenden und reinigenden Eigenschaften von säurehaltigen Formulierungen

3.2.1 Kalklösevermögen der säurehaltigen Formulierungen

Calciumcarbonat ($CaCO_3$) kommt in der Natur als Kalkstein, Kreide und Marmor vor. In der Lebensmittel- und Getränkeindustrie stellt abgelagerter Kalkstein in Rohrleitungen und Tanks ein Problem dar. Aus diesem Grund werden häufig saure Entkalkungsprodukte zur Entfernung eingesetzt.

Im Labor wurde das Kalklösevermögen von säurehaltigen Produkten bzw. deren Gebrauchslösungen an eingetauchten Marmorblöcken (ca. 47 g) untersucht. Die Untersuchung erfolgte über einen Gewichtsvergleich der Marmorblöcke vor und nach dem Kontakt mit dem Referenzprodukt, den säurehaltigen Produkten AAT 1 und AAT 2 sowie Essigsäure (80 %), Fettsäuresulfonat und Wasserstoffperoxid (50 %).

Bei der Untersuchung des Kalklösevermögens erreichte das Referenzprodukt bei einer Einsatzkonzentration von 0,05 % eine Gewichtsreduktion der Marmorblöcke von durchschnittlich 0,06 %, eine Einsatzkonzentration von 0,1 % löste durchschnittlich 0,08 % des Marmors. Die 80 %-ige Essigsäure konnte bei einer Einsatzkonzentration von 0,05 % 0,15 % des Marmors lösen, bei einer Einsatzkonzentration von 0,1 % lag das Kalklösevermögen bei 0,25 %. Diese Ergebnisse traten aufgrund des hohen

Säureanteils in den Gebrauchslösungen auf, jedoch ist ein Desinfektionsmittel mit einem so hohen Essigsäureanteil aufgrund der starken korrosiven Eigenschaften gegenüber Metallen und Kunststoffen nicht marktfähig. Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen mit einer 0,05 %-igen und einer 0,1 %-igen Gebrauchslösung des Produkts AAT 1 ohne Essigsäure-Anteil waren im relativen Vergleich ca. 78 % schlechter als die Ergebnisse der 0,1 %-igen Anwendungslösung des Referenzprodukts. Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen mit einer 0,05 %-igen und einer 0,1 %-igen Gebrauchslösung des Produkts AAT 2 mit Essigsäure-Anteil lagen im relativen Vergleich ca. 57 % unter den Ergebnissen der 0,1 %-igen Anwendungslösung des Referenzprodukts. Das schlechtere Ergebnis im Vergleich zum Referenzprodukt kann durch den geringeren Essigsäureanteil erklärt werden. Die Formulierungsbestandteile Fettsäuresulfonat und Wasserstoffperoxid besaßen annähernd das gleiche Kalklösevermögen wie die beiden Formulierungen AAT 1 und AAT 2. Sie wirkten sich nicht negativ auf die kalklösenden Eigenschaften der Formulierungen aus. Aufgrund der enthaltenen Essigsäure zeigte das Produkt AAT 2 im Vergleich zum Produkt AAT 1 bessere kalklösende Eigenschaften. Die Standardabweichungen zeigten eine geringe Streuung der Messdaten.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 3-8 und in Abbildung 3-22 dargestellt.

Tabelle 3-8: Ergebnisse der Untersuchung des Kalklösevermögens verschiedener Percarbonsäure-basierte Produkte und ihrer Bestandteile

	Einsatzkonzentration [%]	Gewichtsreduktion [%]	Standardabweichung
Leitungswasser (10° dH)		0,01	0,006
Referenz	0,10	0,08	0,003
	0,05	0,06	0,001
AAT 1	0,10	0,02	0,002
	0,05	0,01	0,004
AAT 2	0,10	0,04	0,002
	0,05	0,02	0,018
Essigsäure	0,10	0,25	0,008
	0,05	0,15	0,001
Fettsäuresulfonat	0,10	0,02	0,001
	0,05	0,02	0,001
H_2O_2	0,10	0,02	0,001
	0,05	0,02	0,002

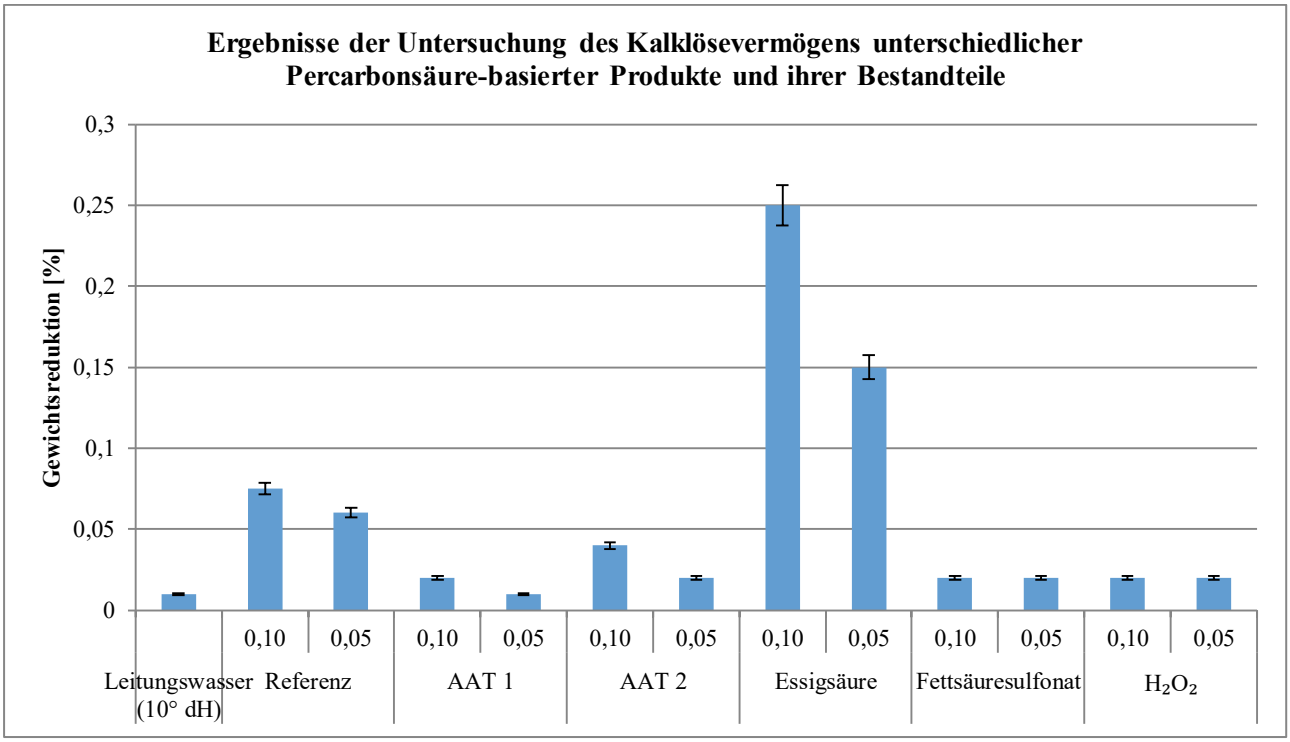


Abbildung 3-22: Ergebnisse der Untersuchung des Kalklösevermögens unterschiedlicher Percarbonsäure-basierter Produkte

Um eine effektive entkalkende Wirkung zu erzielen, muss die Essigsäurekonzentration der zu entwickelnden Formulierung ähnlich der Essigsäurekonzentration des Referenzprodukts sein. Die Versuchsergebnisse der beiden Formulierungen AAT 1 und ATT 2 waren nicht ausreichend.

3.2.2 Untersuchung der Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen

In der Melkanlage kommt es immer wieder zu Milch-basierten Ablagerungen, die aufgrund ihres Fettgehalts von 3,5-5,0 % durch Spülen mit Wasser nicht entfernt werden können. Verbleiben diese Anschmutzungen über längere Zeit in der Melkanlage, bilden sie einen Nährboden für schädliche Keime, wodurch die Milchqualität stark sinkt und der Milchbauer finanzielle Einbußen zu befürchten hat.

Um Milch-basierte Anschmutzungen zu entfernen, wird die Melkanlage bisher standardmäßig mit alkalischen Produkten gereinigt, danach erfolgt die Desinfektion mit einem Chlor-haltigen Produkt. Das neu zu entwickelnde Percarbonsäure-basierte Produkt soll Reinigung und Desinfektion in einem Schritt ermöglichen.

Der pH-Wert Percarbonsäure-basierter Produkte bewegt sich in der Regel zwischen 0 und 3. Der niedrige pH-Wert kann negative Einflüsse auf die Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen haben, da er zu einer gesteigerten Denaturierung der Milchproteine und einer verstärkten Anhaftung an den zu reinigenden Oberflächen führt. Der Versuch zur Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen sollte sicherstellen, dass die Auswahl der Produktbestandteile die Reinigung und Desinfektion in einem Schritt bei niedrigem pH-Wert ermöglicht. Es wurden nur das Referenzprodukt und die Formulierung AAT 2 untersucht, da die vorangegangenen Versuchsreihen gezeigt haben, dass die neue Formulierung Essigsäure enthalten muss.

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen zeigten kaum Unterschiede zwischen Einwirkzeit und Einsatzkonzentration beim Referenzprodukt und der Formulierung AAT 2. Verglichen mit Wasser führten die Percarbonsäure-basierten Produkte zur Denaturierung der Milchproteine und einer verstärkten Anhaftung an die Metalloberfläche, wodurch die Reinigungsleistung reduziert wurde, vgl. Tabelle 3-9 und Abbildung 3-23. Die angetrockneten Milch-basierten Anschmutzungen wurden von den Reinigungslösungen nicht gleichmäßig abgetragen. Es konnte beobachtet werden, dass kleinere Teil der Anschmutzung in der Reinigungslösung abplatzten, was die Streuung der Messwerte und die damit einhergehenden Werte der Standardabweichungen erklärte.

Tabelle 3-9: Prozentuale Gewichtsreduktion Milch-basierter Anschmutzungen

		20 min 40°C		30 min 40°C		60 min 40°C	
	Einsatz-konzentration [%]	Reduktion [%]	Standard-abweichung	Reduktion [%]	Standard-abweichung	Reduktion [%]	Standard-abweichung
Leitungswasser (10° dH)		92,65	1,17	95,71	1,76	98,09	1,47
Referenz	0,10	36,12	1,77	40,01	1,31	40,85	2,67
	0,05	35,76	1,72	39,44	3,55	40,41	1,97
AAT2	0,10	38,29	3,34	42,64	1,44	46,79	2,20
	0,05	34,45	1,84	34,8	1,72	39,72	3,53

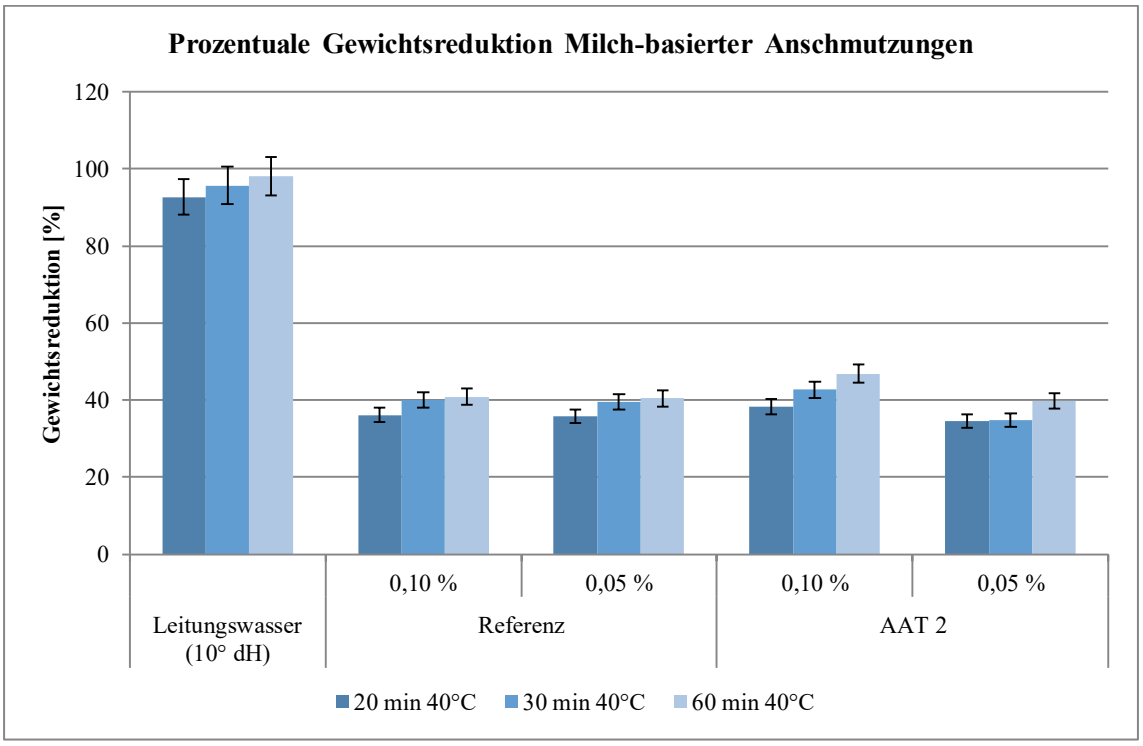


Abbildung 3-23: Prozentuale Gewichtsreduktion Milch-basierter Anschmutzungen

3.3 Produktentwicklung eines Desinfektionsreinigers für die Melkanlagenhygiene

Die Grundlage für die Entwicklung des neuen Desinfektions- und Reinigungsmittels waren die Formulierungen des „Antimicrobial Anchor Teams“ der Firma Ecolab Inc, St. Paul, USA, um Dave McSherry und Junzhong Li, dargestellt in Tabelle 3-1.

Durch den Oberflächen-aktiven Charakter der Formulierungsbestandteile sollte der bisherige Standardprozess, bestehend aus einem alkalischen Reinigungsschritt und einem sauren Desinfektionsschritt, im Bereich der Melkanlagen-Hygiene verändert werden. Die neuartige Formulierung sollte Reinigung und Desinfektion in einem Schritt ermöglichen.

3.3.1 Entwicklungsarbeiten des Desinfektionsreinigers für die Melkanlagenhygiene

Reine Peressigsäure-basierte Formulierungen wurden in der Vergangenheit untersucht, fielen jedoch aufgrund des starken Geruchs und schlechter Materialverträglichkeiten in der Praxis durch. Vorangegangene Produktentwicklungen konnten zeigen, dass geringe Mengen an Octansäure bzw. Peroctansäure die Materialverträglichkeit von Kunststoffen in der Melkanlage und die antimikrobiellen Eigenschaften gegenüber relevanten Keimen erhöhen konnten.

In der ersten Versuchsreihe wurden Formulierungen mit einem variierenden Wasserstoffperoxidanteil von 10, 15 und 20 % untersucht. In den Formulierungen 1.1.1 bis 1.1.3 war keine Octansäure enthalten, in den Formulierungen 1.2.1 bis 1.2.3 wurde zusätzlich 0,5 % Octansäure eingesetzt, vgl. Tabelle 3-10.

Tabelle 3-10: Versuchsreihe 1 (Melkanlagenhygiene), variierende Anteile Wasserstoffperoxid, Lagerung 24 h bei RT

	ohne Octansäure			0,5% Octansäure		
	1.1.1	**1.1.2**	**1.1.3**	**1.2.1**	**1.2.2**	**1.2.3**
			Einsatzkonzentration [%]			
Essigsäure	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Komplexbildner	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Fettsäuresulfonat	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Octansäure	0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	0,5
H_2O_2	5,0	7,5	10,0	5,0	7,5	10,0
Schwefelsäure	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Tensid	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Wasser	61,0	58,5	56,0	60,5	58,0	55,5

Die Formulierungen wurden 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert und anschließend optisch beurteilt. Keine Formulierung zeigte nach diesem Zeitraum Anzeichen von Instabilität, wie z. B. Phasentrennung, Trübung oder Niederschlagsbildung.
Zusätzlich zur optischen Beurteilung wurde bei allen Formulierungen der prozentuale Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteil durch Titration bestimmt.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse, dargestellt in den Tabellen 3-11 und 3-12 sowie in Abbildung 3-24, fiel auf, dass trotz konstanter Einsatzkonzentration der Essigsäure (10 %) der Anteil an Percarbonsäure mit steigendem Anteil Wasserstoffperoxid ebenfalls anstieg. Das Reaktionsgleichgewicht, vgl. Schema 1-4, wurde durch einen erhöhten Anteil Wasserstoffperoxid auf die Seite der Produkte verschoben.
Die Titrationsergebnisse der Formulierungen zeigten außerdem, dass die Zugabe von 0,5 % Octansäure über den Zeitraum von 24 Stunden keinen Einfluss auf die Konzentration der gebildeten Percarbonsäure oder den Wasserstoffperoxidanteil hat. Die Titrationsergebnisse der Formulierungen mit und ohne zugesetzte Octansäure waren

vergleichbar. Eine stabilisierende Wirkung durch die Octansäure konnte in dem kurzen Zeitraum von 24 Stunden nicht nachgewiesen werden.

Alle Formulierungen wurden für weitere Entwicklungsschritte in Betracht gezogen.

Tabelle 3-11: Versuchsreihe 1 (Melkanlagenhygiene), Formulierungen 1.1.1 bis 1.1.3 ohne Octansäure, Titrationsergebnisse nach 24 h

	1.1.1		1.1.2		1.1.3	
	Anteil [%]	**Standard-abweichung**	**Anteil [%]**	**Standard-abweichung**	**Anteil [%]**	**Standard-abweichung**
H_2O_2	4,95	0,00	7,21	0,00	9,82	0,00
POA	1,11	0,00	1,52	0,01	2,18	0,00

Tabelle 3-12: Versuchsreihe 1 (Melkanlagenhygiene), Formulierungen 1.2.1 bis 1.2.3 mit Octansäure, Titrationsergebnisse nach 24 h

	1.2.1		1.2.2		1.2.3	
	Anteil [%]	**Standard-abweichung**	**Anteil [%]**	**Standard-abweichung**	**Anteil [%]**	**Standard-abweichung**
H_2O_2	4,68	0,00	8,23	0,00	9,68	0,01
POA	1,08	0,00	1,73	0,01	2,11	0,01

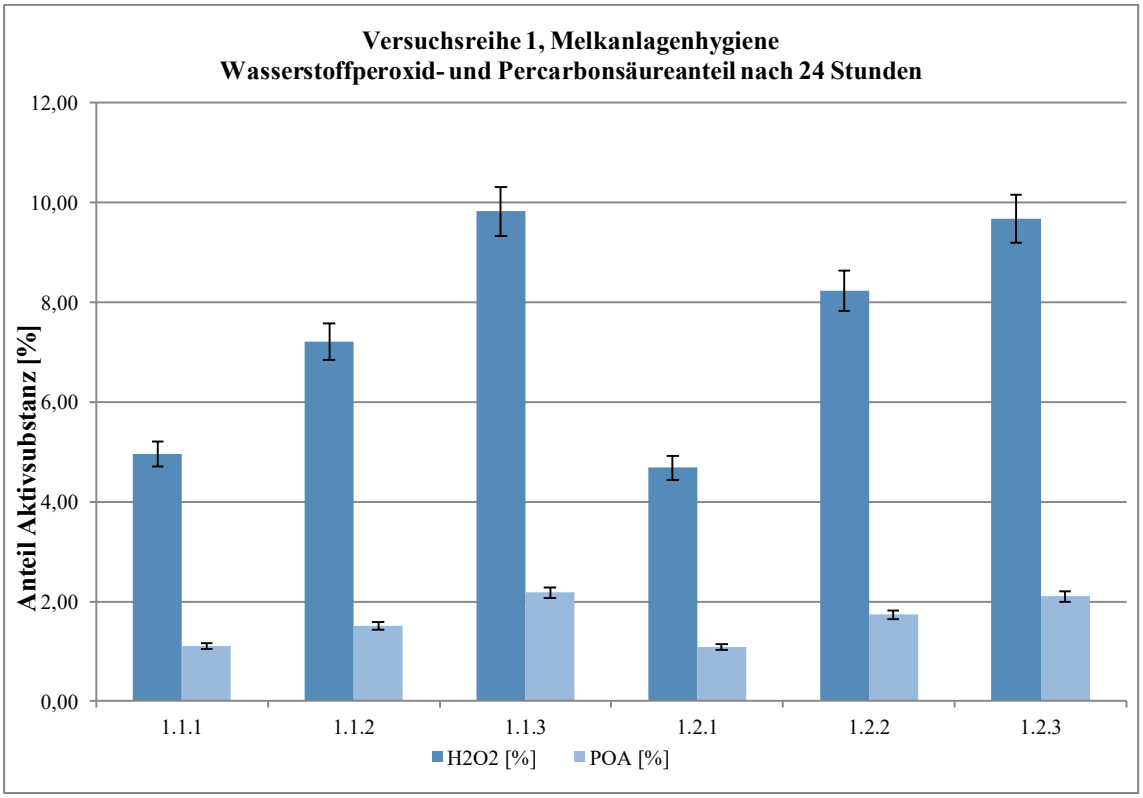


Abbildung 3-24: Versuchsreihe 1 (Melkanlagenhygiene), Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteil nach 24 h

Um die stabilisierende Wirkung der Octansäure zu überprüfen, wurden in einer zweiten Versuchsreihe die Formulierungen der ersten Versuchsreihe, vgl. Tabelle 3-10, erneut frisch angesetzt und halbiert. Eine Hälfte wurde für 12 Tage bei Raumtemperatur gelagert, die andere Hälfte für 12 Tage bei 40 °C.

Die Stabilität der Formulierungen wurde nach 24 Stunden, 7 Tagen und 12 Tagen optisch beurteilt. Dabei zeigte sich, dass die Formulierungen 1.1.1 bis 1.1.3 ohne zugesetzte Octansäure bei Raumtemperatur nur sieben Tage stabil waren, zwischen den Tagen 7 und 12 kam es zu Eintrübungen und Phasentrennung.
Bei einer erhöhten Lagertemperatur von 40 °C zeigten die Formulierungen ohne Octansäure innerhalb von 7 Tagen Zeichen von Instabilität. Eintrübung und Phasentrennung sind beispielhaft in Abbildung 3-25 a) und b) dargestellt.

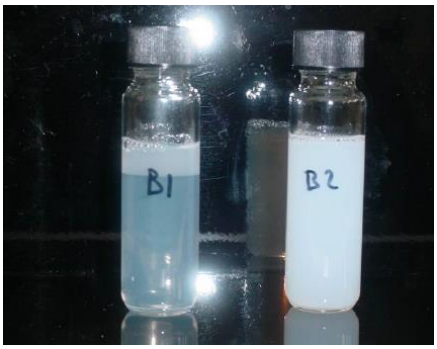
a.) b.) 

Abbildung 3-25: a) Stabile Formulierung 1.2.3 nach 12 Tagen bei Raumtemperatur (links) und Eintrübungen bei der Formulierung 1.1.3 nach 12 Tagen bei Raumtemperatur (rechts); b) Phasentrennung bei Formulierung 1.1.1 nach 12 Tagen bei 40 °C (links) und Eintrübung bei Formulierung 1.1.3 nach 12 Tagen bei 40 °C (rechts)

Die Formulierungen mit Octansäure 1.2.1 bis 1.2.3 waren nach Ablauf von 12 Tagen bei Raumtemperatur und bei erhöhter Lagertemperatur von 40 °C optisch einwandfrei.

Aus den Tabellen 3-13 und 3-14 geht hervor, dass die Annahme der stabilisierenden Wirkung der Octansäure auf die gesamte Formulierung bestätigt werden kann. Alle Formulierungen mit 0,5 % zugesetzter Octansäure waren nach 12 Tagen auch bei erhöhter Lagertemperatur stabil.

Tabelle 3-13: Versuchsreihe 2 ohne Octansäure (Melkanlagenhygiene), Titrationsergebnisse nach 24 h, 7 t und 12 t, Lagerung bei RT und 40 °C

	Dauer	**1.1.1**				**1.1.2**				**1.1.3**			
		RT	**Stabw**	**40 °C**	**Stabw**	**RT**	**Stabw**	**40 °C**	**Stabw**	**RT**	**Stabw**	**40 °C**	**Stabw**
H2O2 [%]	**24 h**	5,02	0,01	5,02	0,01	7,34	0,01	7,34	0,01	9,98	0,00	9,98	0,00
	7 d	4,95	0,00	--	--	7,21	0,00	--	--	9,82	0,00	--	--
	12 d	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
POA [%]	**24 h**	1,19	0,00	1,19	0,00	1,55	0,01	1,50	0,00	2,31	0,00	2,27	
	7 d	1,11	0,00	--		1,52	0,01	--	0,00	2,18	0,00	--	
	12 d	--		--		--		--		--		--	

Tabelle 3-14: Versuchsreihe 2 mit Octansäure (Melkanlagenhygiene), Titrationsergebnisse nach 24 h, 7 t und 12 t, Lagerung bei RT und 40 °C

	Dauer	1.2.1				1.2.2				1.2.3			
		RT	Stabw	40 °C	Stabw	RT	Stabw	40 °C	Stabw	RT	Stabw	40 °C	Stabw
H_2O_2 [%]	24 h	5,03	0,00	5,01	0,00	7,02	0,00	6,89	0,00	9,31	0,01	9,22	0,00
	7 d	4,69	0,00	4,63	0,01	8,23	0,00	8,18	0,01	9,68	0,00	9,41	0,01
	12 d	4,57	0,00	4,47	0,00	8,19	0,00	7,84	0,00	9,60	0,01	9,21	0,01
POA [%]	24 h	1,28	0,00	1,22	0,00	1,63	0,00	1,67	0,01	2,22	0,01	2,18	0,00
	7 d	1,08	0,01	1,10	0,00	1,73	0,01	1,75	0,01	2,11	0,01	2,05	0,00
	12 d	1,03	0,01	0,97	0,01	1,67	0,00	1,64	0,01	2,12	0,00	2,09	0,00

Die Wasserstoffperoxid- und der Percarbonsäureanteile in den Formulierungen, die bei erhöhter Temperatur gelagert worden sind, lagen in allen Fällen minimal unter den Werten der Formulierungen, die bei Raumtemperatur gelagert worden sind, vgl. Abbildungen 3-26 und 3-27. Die erhöhte Lagertemperatur förderte die Einstellung des Reaktionsgleichgewichts, wodurch der Wasserstoffperoxidanteil auf der Seite der Edukte sank. Der niedrigere Percarbonsäureanteil ließ sich durch einen beginnenden Produktabbau, bedingt durch die erhöhte Temperatur, erklären.

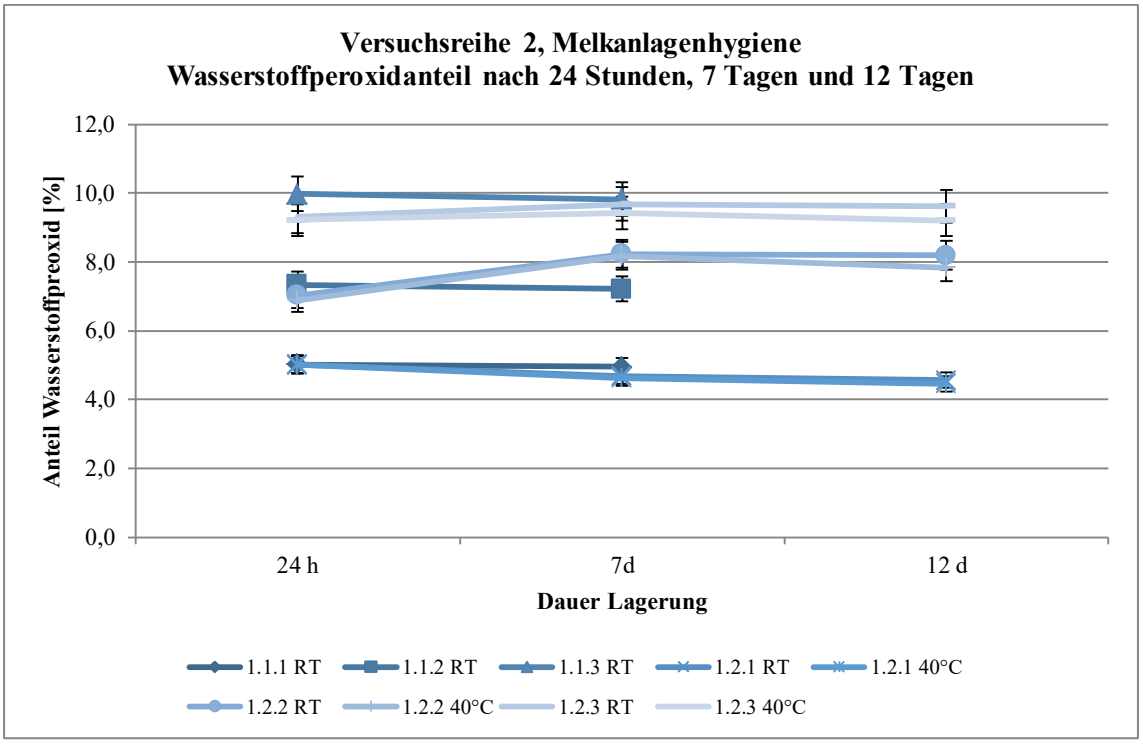


Abbildung 3-26: Versuchsreihe 2 (Melkanlagenhygiene), Wasserstoffperoxidanteil nach 24 Stunden, 7 Tagen und 12 Tagen, Lagerung bei RT und bei 40 °C

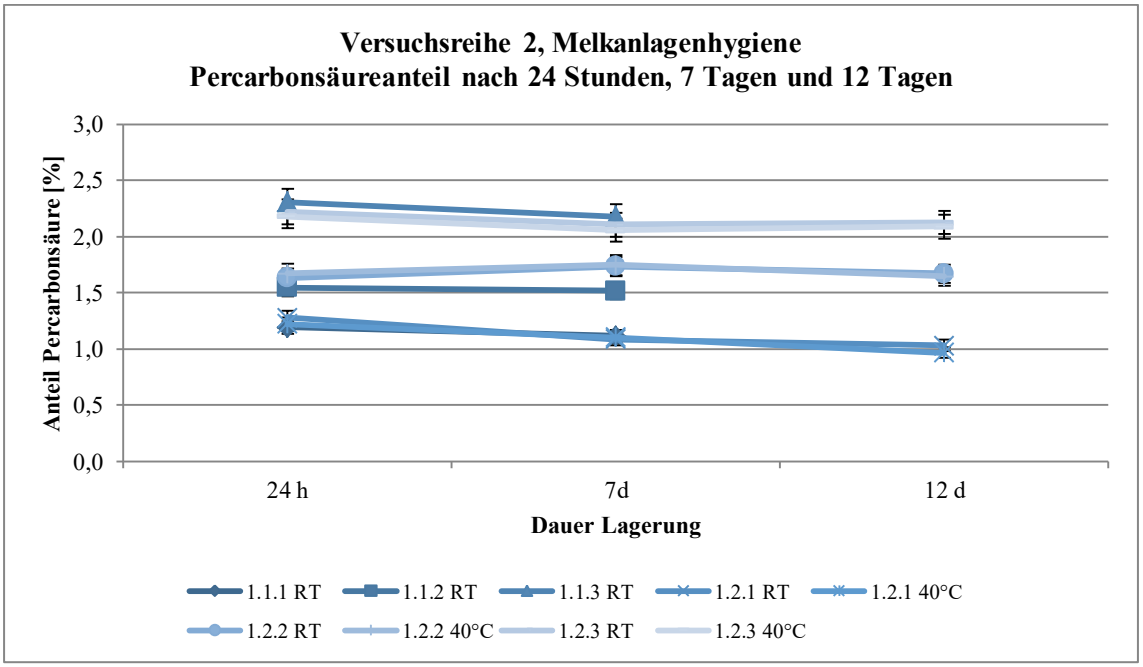


Abbildung 3-27: Versuchsreihe 2 (Melkanlagenhygiene), Percarbonsäureanteil nach 24 Stunden, 7 Tagen und 12 Tagen, Lagerung bei RT und bei 40 °C

Erfahrungswerte aus der Produktentwicklung der Firma Ecolab Inc. haben über die Jahre gezeigt, dass Produkte mit einem Wasserstoffperoxidanteil von ca. 9-10 % und einem Percarbonsäureanteil von ca. 2-2,5 % gute desinfizierende Eigenschaften gegenüber Keimen haben, die häufig in der Melkanlage auftreten. Aus diesem Grund wurde die Formulierung 1.2.3, vgl. Tabelle 3-15, einem weiteren Stabilitätstest für 7 Tage bei 60 °C Lagertemperatur unterzogen.

Tabelle 3-15: Formulierung der Versuchsreihe 3 (Melkanlagenhygiene)

	Anteil [%]
Essigsäure	8,0
Komplexbildner	1,0
Fettsäuresulfonat	3,0
Octansäure	0,5
H_2O_2	10,0
Schwefelsäure	12,0
Lösungsvermittler	10,0
Wasser	55,5

Die optische Beurteilung der Formulierung erfolgte nach 3, 4, 5, 6 und 7 Tagen. Dabei zeigte die Formulierung keine Anzeichen von Instabilität wie Phasentrennung, Eintrübung oder Niederschlagbildung. Die Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteile wurden nach 3, 4, 5, 6 und 7 Tagen mittels Titration bestimmt. Die Schwankungen der Titrationswerte wurden auf systematische Fehler während der Titrationen zurückgeführt.

Wie bereits in der vorangegangenen Versuchsreihe beobachtet, fielen die Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteile bei erhöhter Lagertemperatur niedriger aus als bei der Versuchsreihe mit Lagerung bei Raumtemperatur, was auf eine schnellere Einstellung des Reaktionsgleichgewichts zurückzuführen ist, vgl. Tabelle 3-16 und Abbildung 3-28.

Die Stabilität der Formulierung 1.2.3 bei einer Lagertemperatur von 60 °C und Lagerdauer von 7 Tagen ist gleichzusetzen mit einer Stabilität für 2 Jahre bei einer Lagerung bei Raumtemperatur.

Tabelle 3-16: Versuchsreihe 3 (Melkanlagenhygiene), Titrationsergebnisse nach 3 t, 4 t, 5 t, 6 t und 7 t, Lagerung bei RT und 60 °C

	Anteil H_2O_2 [%]				Anteil POA [%]			
Dauer	**RT**	**Standard-abweichung**	**60 °C**	**Standard-abweichung**	**RT**	**Standard-abweichung**	**60 °C**	**Standard-abweichung**
3 d	8,91	0,00	8,36	0,00	1,99	0,00	1,97	0,01
4 d	9,09	0,02	8,12	0,00	1,98	0,01	1,96	0,01
5 d	8,93	0,01	7,88	0,01	2,02	0,03	1,97	0,00
6 d	8,91	0,11	7,73	0,03	2,03	0,01	2,02	0,02
7 d	9,07	0,02	7,62	0,01	2,05	0,03	1,85	0,01

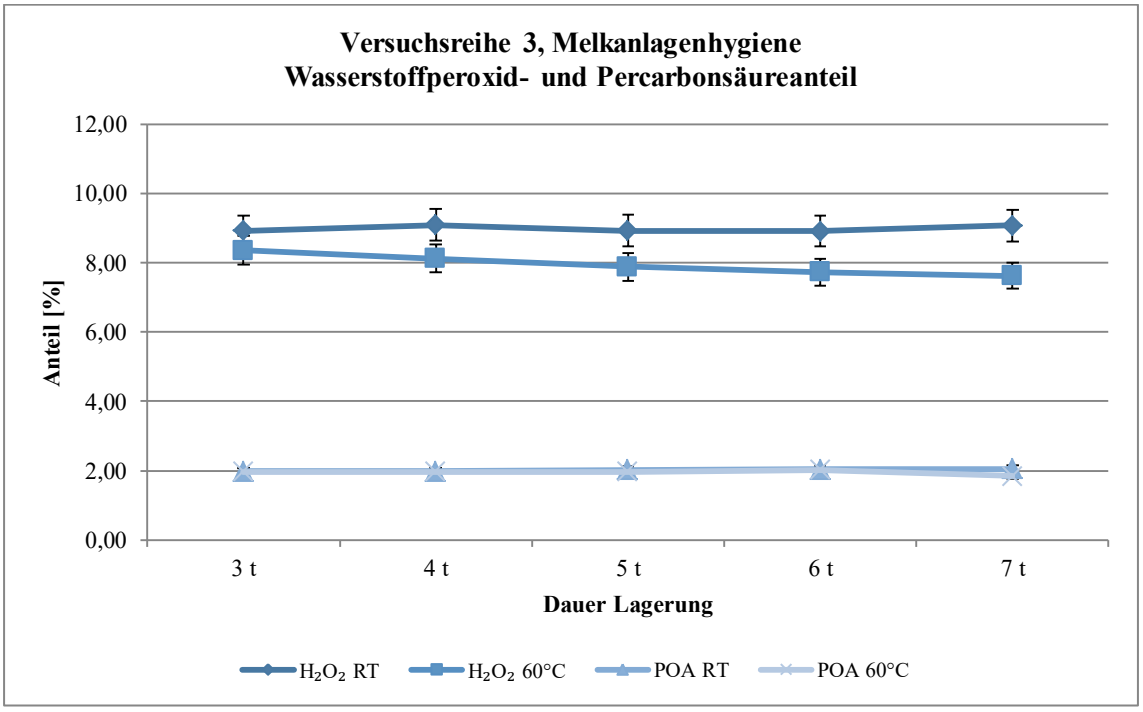


Abbildung 3-28: Versuchsreihe 3 (Melkanlagenhygiene), Titrationsergebnisse zur Bestimmung des Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteils nach 3, 4, 5, 6 und 7 Tagen bei Raumtemperatur und 60°C

3.3.2 HPLC-Analyse der Formulierung 1.2.3

Um die Titrationsergebnisse zur Bestimmung des Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteils der Formulierung 1.2.3 zu bestätigen, wurde vom Analytiklabor der Henkel KGaA eine HPLC-Analyse durchgeführt.
Das Reaktionsgleichgewicht von Percarbonsäure-basierten Formulierungen stellt sich erst nach 7 Tagen vollständig ein. Daher wurde die Formulierung 1.2.3 sieben Tage vor dem Analysenzeitpunkt hergestellt und bei Raumtemperatur gelagert.

Die HPLC-Analyse bestätigte die vorangegangenen Titrationsergebnisse, so dass Titrationsfehler während der Produktentwicklung ausgeschlossen werden konnten. Die Formulierung 1.2.3 enthält ca. 2 % Peressigsäure und ca. 9,4 % Wasserstoffperoxid. Die Octansäure wurde ebenfalls zur Peroctansäure umgesetzt, so dass die Formulierung ca. 0,1 % Peroctansäure enthält.

Die Ergebnisse des Analytiklabors sind in Tabelle 3-17 aufgeführt.

Tabelle 3-17: HPLC-Analyse der Formulierung 1.2.3 (Melkanlagenhygiene)

	Ergebnis [Gew.-%]
Peressigsäure	2,0
Peroctansäure	< 0,1
Wasserstoffperoxid	9,4
Octansäure	0,1

3.3.3 Untersuchung der Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen durch die Formulierung 1.2.3

Um die Eignung der Formulierung 1.2.3 als Reinigungsmittel für die Melkanlagen zu überprüfen, wurde ein Versuch zur Untersuchung der Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen durchgeführt.

Anders als bei den bereits durchgeführten Versuchen zur Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen, vgl. Kapitel 3.1.4, wurde in diesem Versuch die Wirksamkeit 0,25 %-iger, 0,5 %-iger und 1 %-iger Gebrauchslösungen für 90 min bei Raumtemperatur, 50 °C und 70 °C überprüft. Mit dem geänderten Versuchsaufbau sollte ein größeres Temperaturspektrum untersucht werden. Leitungswasser wurde als Blindprobe mitgeführt.

Die Versuchsergebnisse zeigten, dass die neue Formulierung 1.2.3 vergleichbare oder bessere Ergebnisse als das Referenzprodukt erzielen konnte. Bei höheren Temperaturen konnte die Formulierung 1.2.3 eine verbesserte Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen gewährleisten, vgl. Tabelle 3-18 und Abbildung 3-29. Durch den geringen Essigsäureanteil von 10 % bzw. geringeren einen Gesamtpersäureanteil von ca. 2,0 % in der Formulierung, vgl. Kapitel 3.2.2, konnte eine Denaturierung der Milchproteine und eine erhöhte Anhaftung an die Metalloberfläche reduziert werden.

Tabelle 3-18: Formulierung 1.2.3 (Melkanlagenhygiene), Ergebnisse der Untersuchung der Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen

		RT		50°C		70°C	
	Einsatz-konzentration [%]	Reduktion Anschmutzung [%]	Standard-abweichung	Reduktion Anschmutzung [%]	Standard-abweichung	Reduktion Anschmutzung [%]	Standard-abweichung
Leitungswasser (10° dH)		52,10	0,40	54,65	0,06	52,16	0,62
Referenz	1,00%	52,42	0,29	56,06	0,22	54,94	0,10
	0,50%	52,37	0,53	55,44	0,14	54,66	0,09
	0,25%	54,06	0,84	56,16	0,52	54,71	0,26
Formulierung 1.2.3	1,00%	52,24	0,09	55,12	0,22	59,80	0,29
	0,50%	52,24	0,09	56,87	0,11	61,46	0,55
	0,25%	53,27	0,75	57,57	0,04	58,91	0,70

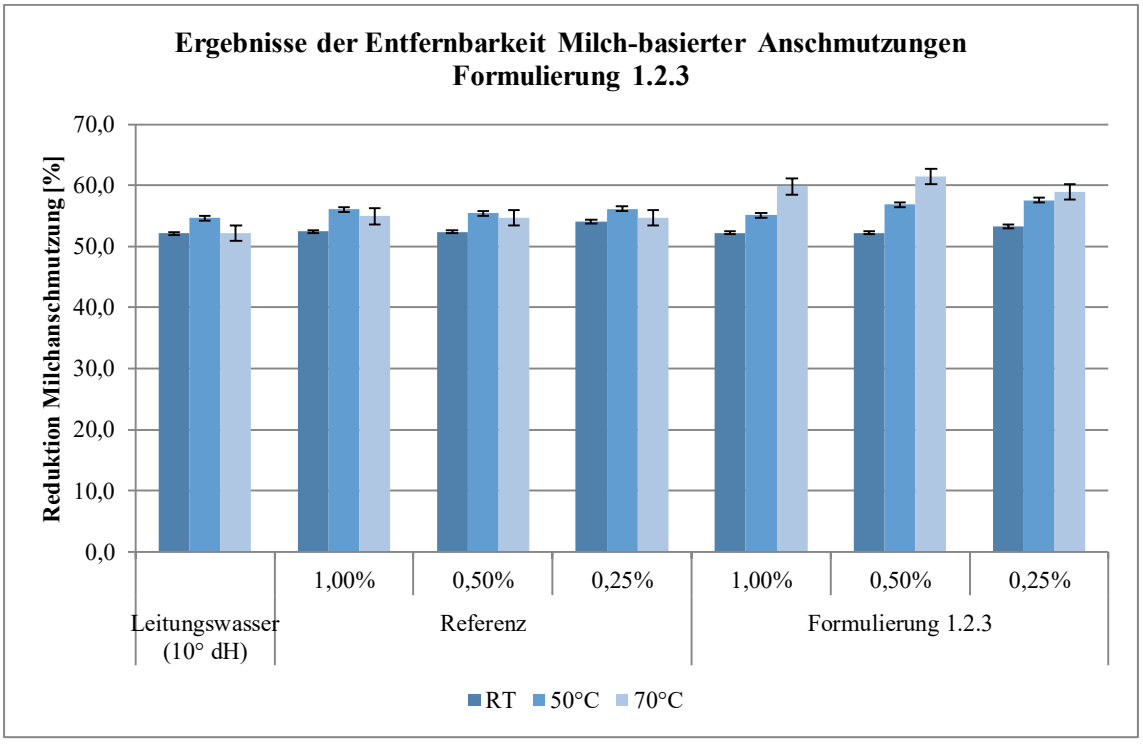


Abbildung 3-29: Formulierung 1.2.3 (Melkanlagenhygiene), Ergebnisse der Entfernbarkeit Milch-basierte Anschmutzungen bei Raumtemperatur, 50°C und 70°C

3.3.4 Untersuchung der bakteriziden Wirkung der Formulierung 1.2.3

Die normierte Vorschrift EN 1276 legt ein Prüfverfahren und die Mindestanforderungen für die Untersuchung der bakteriziden Wirkung eines chemischen Desinfektionsmittels fest, das ein homogenes, stabiles Präparat bildet, wenn es mit Wasser verdünnt wird.

Bei der Untersuchungsmethode nach EN 1276 handelt es sich im einen quantitativen Suspensionsversuch zur Bestimmung der bakteriziden Wirkung chemischer Desinfektionsmittel und Antiseptika in den Bereichen Lebensmittel, Industrie, Haushalt und öffentliche Einrichtungen. Die Testmethode simuliert Anwendungsmethoden aus der industriellen Praxis, wobei sich die gewählten Versuchsbedingungen wie Kontaktzeit, Temperatur, Testorganismen oder Störsubstanzen, die unreine Umgebungsbedingungen simulieren, auf Parameter beziehen, die in der Industrie vorkommen. Die Bedingungen sollen allgemeine Anwendungsgebiete abdecken und einen Vergleich zwischen unterschiedlichen Produktarten ermöglichen. Jede

Anwendungskonzentration der chemischen Desinfektionsmittel oder Antiseptika entspricht definierten Versuchsbedingungen.

Die EU-Norm gilt für folgende Anwendungsbereiche:

- Lebensmittel tierischen Ursprungs, wie Milch und Milchprodukte, Fleisch und Fleischprodukte, Fisch, Meeresfrüchte und verwandte Produkte, Eier und Eiprodukte
- Lebensmittel pflanzlichen Ursprungs, wie Getränke, Früchte, Gemüse und deren Derivate
- Industrielle und häusliche Bereiche, wie Cateringbetriebe, Schulen, Krankenhäuser, Hotels, Wohnungen und Büros

Suspensionen der zu untersuchenden Bakterienstämme und Störsubstanzen wurden jeweils mit einer Probe des Desinfektionsmittels in entsprechender Einsatzkonzentration gemischt. Das Gemisch wurde bei 20 °C $\pm$ 1 °C für 5 min $\pm$ 10 sec gelagert. Am Ende der Kontaktzeit wurde eine Probe entnommen, um die bakterizide Wirkung zu bestimmen, indem die Zahl der überlebenden Bakterien ermittelt wurde.

Die Prüfvorschrift EN 1276 gibt eine Keimzahlreduktion von mindestens 5-Log-Stufen vor, um eine effektive Desinfektion zu gewährleisten.

Die Versuche wurden vom Labor für Mikrobiologie der Henkel KGaA durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigten, dass eine 0,20 %-ige Gebrauchslösung der Formulierung 1.2.3 bei einer Kontaktzeit von 5 Minuten höhere Reduktionen der Keimzahlen erreichen konnte als das Referenzprodukt. Bei der Verwendung einer 0,10 %-igen Gebrauchslösung der Formulierung 1.2.3 lagen die Ergebnisse der Keimzahlreduktion von Staphylococcus aureus und Enterococcus hirae eine Log-Stufe unter denen des Referenzprodukts. Nur gegenüber Escherichia coli schnitt die Formulierung 1.2.3 besser ab als das Referenzprodukt.
Die Ergebnisse der Untersuchung der bakteriziden Wirksamkeit der Formulierung 1.2.3 sind in Tabelle 3-19 aufgeführt.

Tabelle 3-19: Bakterizide Wirkung der Formulierung 1.2.3 (Melkanlagenhygiene)

	Referenz		Formulierung 1.2.3	
	Einsatzkonzentration [%]			
	0,20%	0,10%	0,20%	0,10%
	Reduktion der Keimzahl			
	Log	Log	Log	Log
Staphylococcus aureus	> 5	> 5	> 5	4
Enterococcus hirae	> 5	> 5	> 5	4
Pseudomonas aeruginose	> 5	> 5	> 5	4
Escherichia coli	> 5	> 5	> 5	> 5

Zusammenfassung

Für die Verwendung der Formulierung 1.2.3 als Desinfektionsreiniger in der Melkanlagenhygiene empfiehlt sich eine Einsatzkonzentration von 0,20 %, um eine ausreichende Desinfektion zu gewährleisten. Durch die enthaltene Octansäure und das Fettsäuresulfonat wird eine bessere Benetzung der Cytoplasmamembran mit dem Desinfektionsmittel erreicht, wodurch die desinfizierenden Bestandteile schneller wirken können, vgl. Kapitel 1.3.

Die Formulierung 1.2.3 mit 2 % Peressigsäure, < 0,1 % Peroctansäure, 9,4 % Wasserstoffperoxid und 0,1 % Octansäure ist der neu entwickelte Desinfektionsreiniger für die Melkanlagenhygiene.

3.4 Produktentwicklung eines Desinfektionsreinigers für die kalte aseptische Flaschenabfüllung (CAF)

Die Basis für die Entwicklung des neuen Produkts für die kalte aseptische Flaschenabfüllung waren die gleichen Formulierungen des „Antimicrobial Anchor Teams“ um Dave McSherry und Junzhong Li, basierend auf sulfonierten Fettsäuren, Essigsäure und Octansäure, die auch schon zur Entwicklung des neuen Desinfektionsreinigers für die Melkanlagenhygiene geführt haben, dargestellt in Tabelle 3-1. Aufgrund der spezifischen Kombination aus Fettsäuren und den daraus gebildeten Percarbonsäuren sollte die Standard-Einsatzkonzentration deutlich gesenkt werden ohne dabei die guten antimikrobiellen Eigenschaften zu verlieren. Zugesetzte Schwefelsäure sollte außerdem katalytisch auf die Darstellung der Percarbonsäuren wirken.

3.4.1 Entwicklungsarbeiten eines Produkts für die kalte aseptische Flaschenabfüllung

In der ersten Versuchsreihe wurden variierende Essigsäure- und Wasserstoffperoxidkonzentrationen untersucht. Das Produkt Oxonia active™ 150 diente erneut als Referenzprodukt. Der Fokus des ersten Entwicklungsschritts lag auf der Einführung des Fettsäuresulfonats, weshalb unterschiedliche Konzentrationen untersucht wurden, vgl. Tabelle 3-20.

Tabelle 3-20: Formulierungen der Versuchsreihe 1 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung)

	1.1	**1.2**	**1.3**
Essigsäure	34,0	33,5	33,0
Komplexbildner	1,0	1,0	1,0
H_2O_2	20,0	20,0	20,0
Fettsäuresulfonat	3,0	4,0	5,0
Lösungsvermittler	10,0	10,0	10,0
Wasser	32,0	31,5	31,0

Die Formulierungen wurden für vier Tage bei Raumtemperatur gelagert. Nach 4 Tagen zeigten alle Formulierungen Stabilitätsprobleme in Form von Eintrübungen und Phasentrennung. Es ist anzunehmen, dass der hohe Gehalt an Essigsäure und eine noch nicht ideal gewählte Konzentration des Fettsäuresulfonats Gründe für die Inkompatibilität der Formulierungen der ersten Versuchsreihe waren. Es konnte beobachtet werden, dass die Ausprägung der Stabilitätsprobleme bei Formulierung 1.2 geringer ausfiel als bei den beiden anderen Formulierungen.

Aufgrund der Stabiliätsprobleme wurden keine Titrationen zur Bestimmung des Percarbonsäure- und Wasserstoffperoxidgehalts durchgeführt.

In der zweiten Versuchsreihe wurden der Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen der Essigsäure bei konstanter Wasserstoffperoxidkonzentration von 40 % und der Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen des Wasserstoffperoxids bei konstanter Essigsäurekonzentration von 40 % untersucht. Der Anteil des Fettsäuresulfonats wurde, basierend auf den Ergebnissen der Formulierung 1.2 auf 4 % festgelegt (Tabelle 3-21). Die Formulierungen wurden für 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert.

Tabelle 3-21: Formulierungen der Versuchsreihe 2 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung)

	2.1	**2.2**	**2.3**	**2.4**	**2.5**	**2.6**
Essigsäure	32,0	28,0	24,0	32,0	32,0	32,0
Komplexbildner	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
H_2O_2	20,0	20,0	20,0	20,0	17,5	15,0
Fettsäuresulfonat	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Lösungsvermittler	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Wasser	33,0	37,0	41,0	33,0	35,5	38,0

Die Formulierungen 2.1 und 2.2 zeigten aufgrund der hohen Anteile an Essigsäure nach 2 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur Eintrübungen und die Bildung eines Bodensatzes. Die Formulierungen 2.4, 2.5 und 2.6 waren ebenfalls instabil. Die Essigsäurekonzentration von 40 % war bei allen instabilen Formulierungen zu hoch gewählt. Einzig Formulierung 2.3 mit einem Essigsäuregehalt von 30 % und einem Wasserstoffperoxidgehalt von 40 % war nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur noch klar und unauffällig. Die Formulierung wurde nicht titriert, es erfolgte eine rein optische Beurteilung.

Basierend auf den Ergebnissen der zweiten Versuchsreihe wurden die Formulierungen der dritten Versuchsreihe mit einem reduzierten Gehalt an Essigsäure angesetzt. Ein Konzentrationsbereich zwischen 20 % und 33 % wurde in den Formulierungen überprüft. Die Konzentration des Fettsäuresulfonats und des Wasserstoffperoxids wurden konstant bei 4 % bzw. 20 % gehalten, vgl. Tabelle 3-22. Die Formulierungen wurden 7 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

Tabelle 3-22: Formulierungen der Versuchsreihe 3 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung)

	3.1	**3.2**	**3.3**	**3.4**	**3.5**
Essigsäure	26,0	24,0	22,0	20,0	16,0
Komplexbildner	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
H_2O_2	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Fettsäuresulfonat	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Lösungsvermittler	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Wasser	39,0	41,0	43,0	45,0	49,0

Nach sieben Tagen Lagerung bei Raumtemperatur waren die Formulierungen 3.1 und 3.2 nicht mehr stabil, zeigten Phasentrennung und die Ausbildung eines Bodensatzes. Die Konzentrationen der Essigsäure von 30 % bzw. 33 % erwiesen sich erneut als zu hoch. Die Formulierungen 3.3, 3.4 und 3.5 wiesen keine Anzeichen von Instabilität auf. Die stabilen Formulierungen wurden titriert, um den Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteil zu bestimmen. Die Titrationsergebnisse sind in Tabelle 3-23 und Abbildung 3-30 dargestellt. Bei der Betrachtung der Titrationsergebnisse fiel auf, dass der Wasserstoffperoxidanteil der ausgereiften Formulierungen trotz gleicher Einwaage schwankte, der Percarbonsäureanteil nahm entsprechend der reduzierten Einwaage ebenfalls ab. Die unterschiedlichen Wasserstoffperoxidanteile der drei Formulierungen können ein erstes Anzeichen dafür sein, dass sich das Reaktionsgleichgewicht noch nicht eingestellt hat (Formulierung 3.5) bzw. dass es zu einem vorzeitigen Produktabbau gekommen ist (Formulierung 3.4).

Tabelle 3-23: Versuchsreihe 3 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse nach 7 Tagen

	Anteil H_2O_2 [%]	Standard-abweichung	Anteil POA [%]	Standard-abweichung
3.1	--	--	--	--
3.2	--	--	--	--
3.3	17,15	0,002	6,65	0,005
3.4	16,20	0,008	6,12	0,005
3.5	18,25	0,006	4,96	0,005

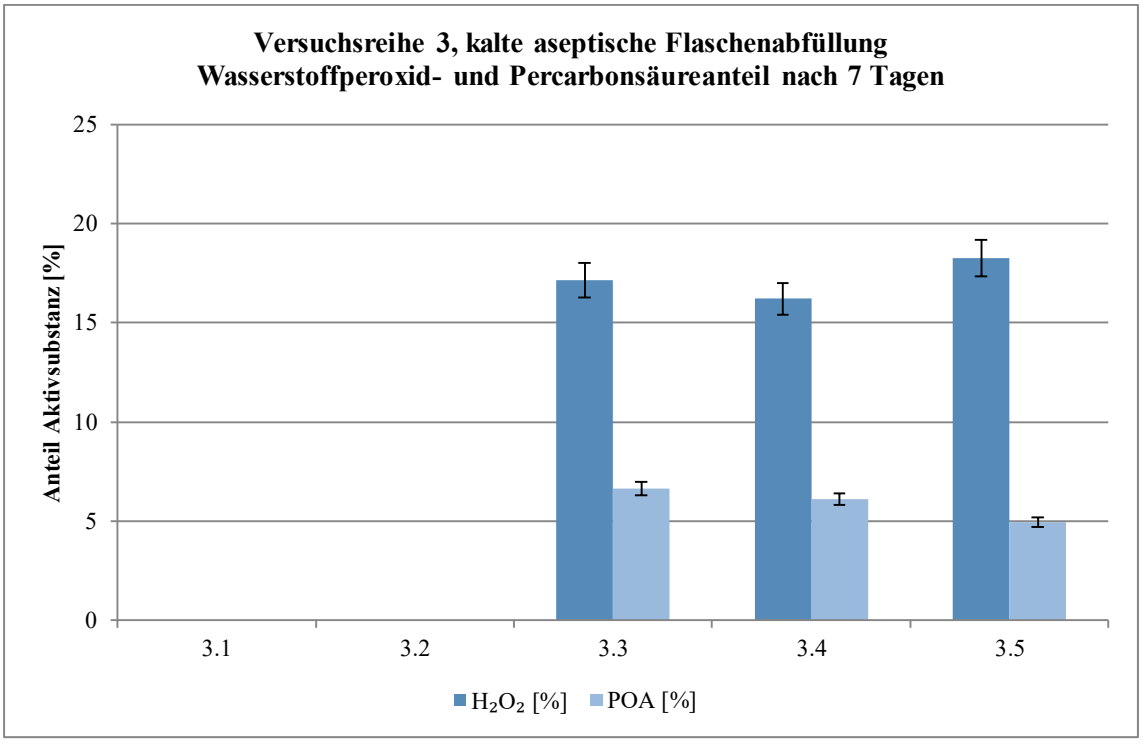


Abbildung 3-30: Versuchsreihe 3 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse nach 7 Tagen

Die Formulierung 3.3 wurde für weitere Entwicklungsschritte ausgewählt, da ihr Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteil am nächsten an denen des Referenzprodukts liegt.

Um die Stabilität der Formulierungen basierend auf Essigsäure und Fettsäuresulfonat zu erhöhen, wurden in der folgenden vierten Versuchsreihe geringe Mengen Octansäure in die Formulierungen eingearbeitet, nachdem diese bei der Entwicklung eines Desinfektionsreinigers für die Melkanlagenhygiene erfolgreich eingesetzt werden konnte, vgl. Tabelle 3-24. Die Formulierungen wurden für 6 Tage bei Raumtemperatur, 40 °C und 60 °C gelagert.

Tabelle 3-24: Formulierungen der Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung)

	4.1 1	4.2 1	4.2 2	4.2 3
Essigsäure	22,0	22,0	22,0	22,0
Komplexbildner	1,0	1,0	1,0	1,0
Octansäure		0,5	1,0	2,0
H_2O_2	20,0	20,0	20,0	20,0
Fettsäuresulfonat	4,0	4,0	4,0	4,0
Lösungsvermittler	10,0	10,0	10,0	10,0
Wasser	43,0	42,5	42,0	41,0

Die optische Beurteilung und Titration der Proben wurden nach 24 Stunden, 4, 5 und 6 Tagen .

Bei Formulierung 4.1 kam es bei 60 °C Lagertemperatur bereits nach 48 Stunden zur Phasentrennung, bei 40 °C und bei Raumtemperatur war die Formulierung über 6 Tage stabil. Die Titrationsergebnisse der Formulierung 4.1 ohne Octansäure zeigten im Vergleich zu den Formulierungen mit Octansäure einen verhältnismäßig starken Abfall der Wasserstoffperoxidkonzentration, was auf einen Abbauprozess der Percarbonsäurebestandteile zurückzuführen ist, vgl. Tabelle 3-25. Da die Formulierung bei einer Lagertemperatur von 60 °C nicht stabil war, sind in der Abbildung 3-31 nur die Titrationswerte für die Lagerung bei Raumtemperatur und bei 40 °C zu sehen.

Tabelle 3-25: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse der Formulierung 4.1.1 nach 24 h, 4 d, 5 d und 6 d, Lagerung bei RT, 40 °C und 60 °C

	Dauer	H_2O_2 [%]	Standard-abweichung	POA [%]	Standard-abweichung
RT	24 h	19,19	0,03	2,16	0,03
	4 d	17,73	0,02	6,03	0,09
	5 d	17,38	0,05	6,35	0,05
	6 d	17,21	0,00	6,45	0,01
40°C	24 h	18,00	0,00	4,13	0,00
	4 d	17,05	0,03	6,71	0,12
	5 d	16,82	0,02	7,37	0,01
	6 d	16,54	0,00	7,43	0,01
60°C	24 h	17,62	0,01	7,11	0,00
	4 d				
	5 d		Nicht stabil		
	6 d				

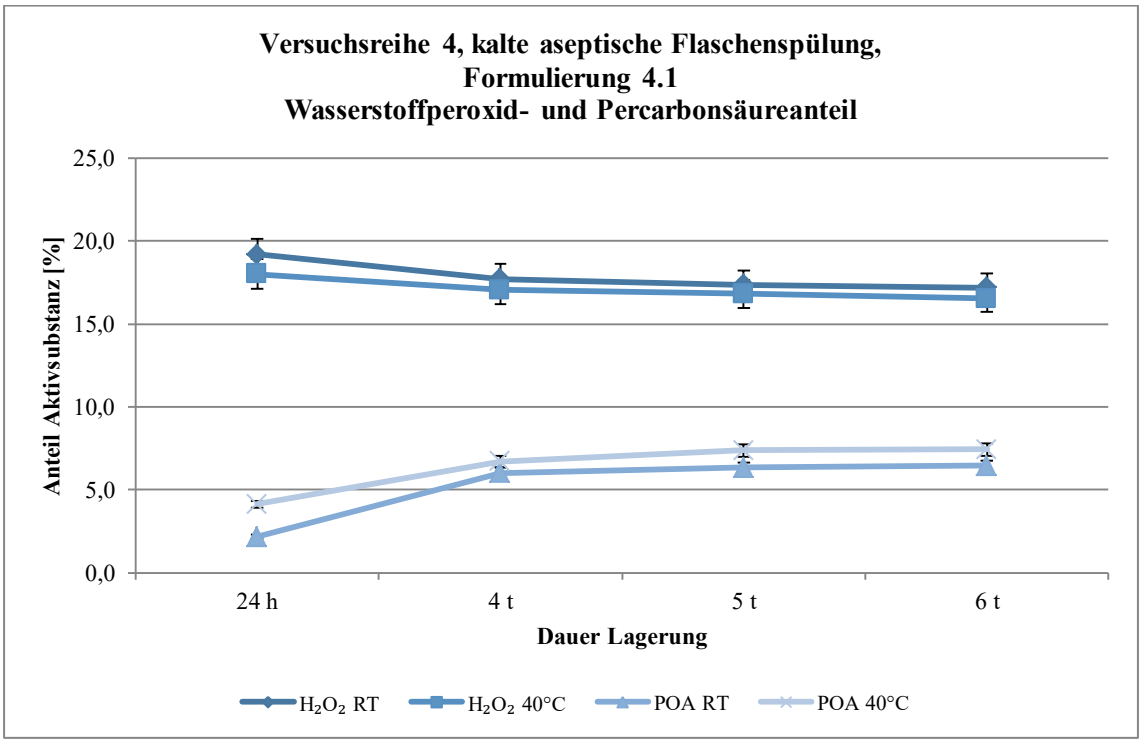


Abbildung 3-31: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse, Formulierung 4.1

Die Formulierungen mit zugesetzter Octansäure 4.2.1, 4.2.2 und 4.2.3 waren in allen Temperaturbereichen über 6 Tage optisch unauffällig. Der Vergleich der Titrationswerte, vgl. Tabellen 3-26 bis 3-28 und Abbildungen 3-32 bis 3-34, machte deutlich, dass es trotz steigendem Octansäureanteil nicht zu einer grundlegenden Veränderung des Gesamtpercarbonsäureanteils kam. Der Kurvenverlauf von „POA 60 °C“ in allen drei Abbildung belegte, dass die erhöhte Lagertemperatur bei 60 °C deutlich zur raschen Einstellung des Reaktionsgleichgewichts beiträgt. Schwankungen der Titrationsergebnisse wurden auf systematische Fehler zurückgeführt.

Tabelle 3-26: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse der Formulierung 4.2.1 nach 24 h, 4 d, 5 d und 6 d, Lagerung bei RT, 40 °C und 60 °C

	Dauer	H_2O_2 [%]	Standard-abweichung	POA [%]	Standard-abweichung
RT	24 h	19,47	0,01	2,28	0,02
	4 d	17,56	0,02	5,80	0,01
	5 d	17,40	0,03	6,42	0,03
	6 d	16,97	0,01	6,47	0,00
40°C	24 h	17,88	0,00	4,30	0,01
	4 d	17,63	0,02	6,87	0,05
	5 d	16,61	0,03	7,61	0,07
	6 d	16,41	0,00	7,61	0,01
60°C	24 h	16,51	0,01	6,90	0,01
	4 d	15,29	0,01	6,78	0,06
	5 d	14,75	0,02	6,62	0,02
	6 d	14,49	0,00	6,76	0,00

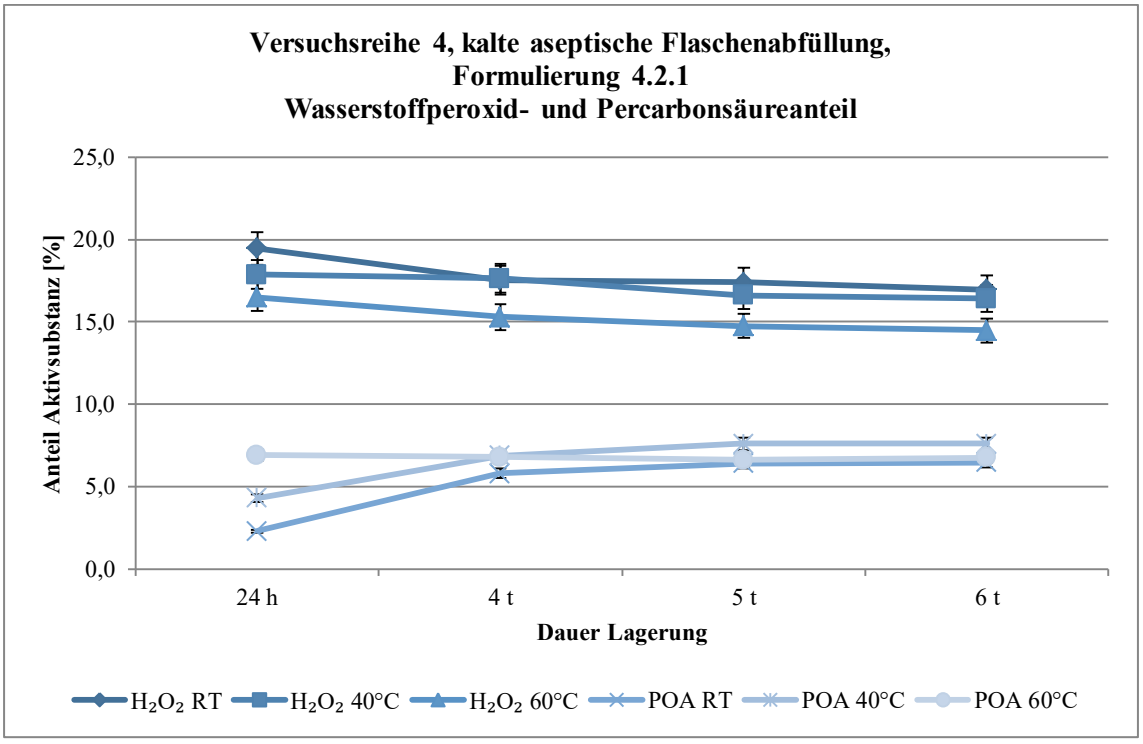


Abbildung 3-32: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse, Formulierung 4.2.1

Tabelle 3-27: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse der Formulierung 4.2.2 nach 24 h, 4 d, 5 d und 6 d, Lagerung bei RT, 40 °C und 60 °C

	Dauer	H_2O_2 [%]	Standard-abweichung	POA [%]	Standard-abweichung
RT	24 h	19,08	0,53	2,42	0,05
	4 d	16,93	0,06	5,97	0,00
	5 d	16,50	0,05	6,49	0,01
	6 d	16,35	0,00	6,78	0,01
40 °C	24 h	17,67	0,00	4,26	0,01
	4 d	16,71	0,13	7,25	0,03
	5 d	16,16	0,01	7,64	0,03
	6 d	16,05	0,00	7,85	0,01
60 °C	24 h	16,24	0,00	7,16	0,00
	4 d	15,29	0,02	7,13	0,04
	5 d	14,92	0,15	7,02	0,01
	6 d	14,24	0,01	6,98	0,00

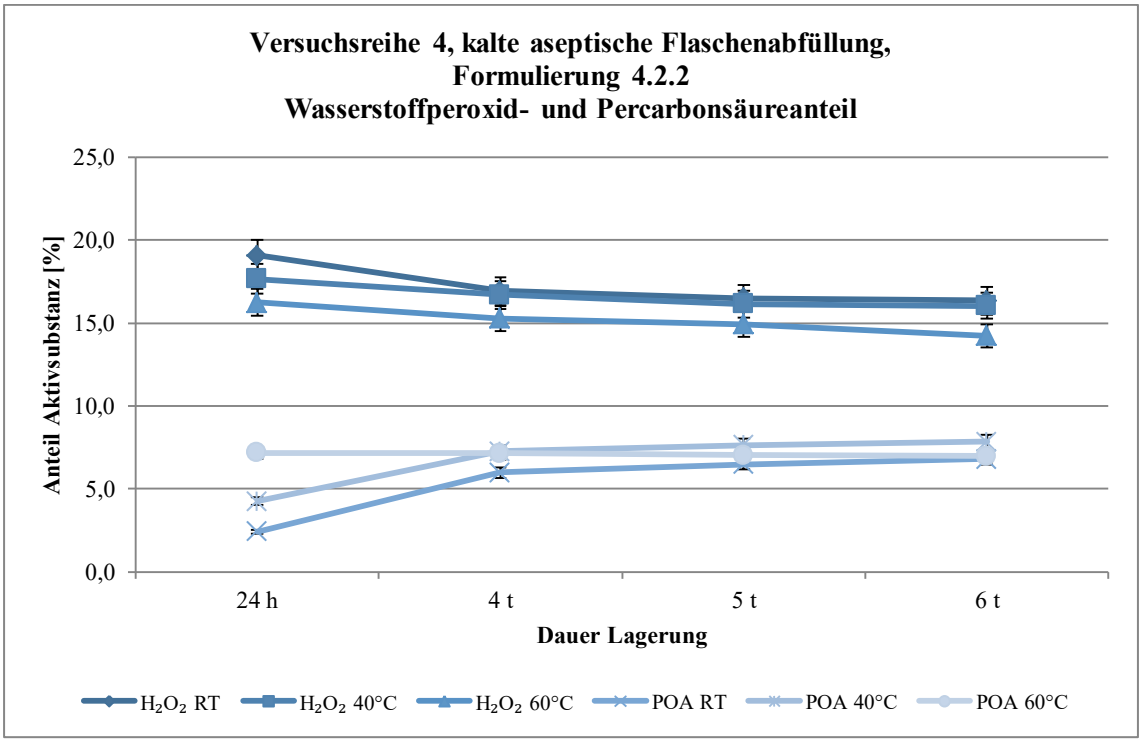


Abbildung 3-33: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse, Formulierung 4.2.2

Tabelle 3-28: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse der Formulierung 4.2.3 nach 24 h, 4 d, 5 d und 6 d, Lagerung bei RT, 40 °C und 60 °C

	Dauer	H_2O_2 [%]	Standard-abweichung	POA [%]	Standard-abweichung
RT	24 h	19,37	0,03	2,23	0,02
	4 d	18,32	0,04	5,11	0,06
	5 d	17,23	0,11	6,56	0,06
	6 d	16,69	0,00	6,85	0,00
40 °C	24 h	17,39	0,00	4,31	0,01
	4 d	16,84	0,03	7,49	0,02
	5 d	16,61	0,07	8,12	0,07
	6 d	16,24	0,00	8,15	0,00
60 °C	24 h	16,30	0,01	7,55	0,01
	4 d	16,04	0,06	7,32	0,02
	5 d	14,72	0,01	7,20	0,11
	6 d	14,32	0,00	7,27	0,00

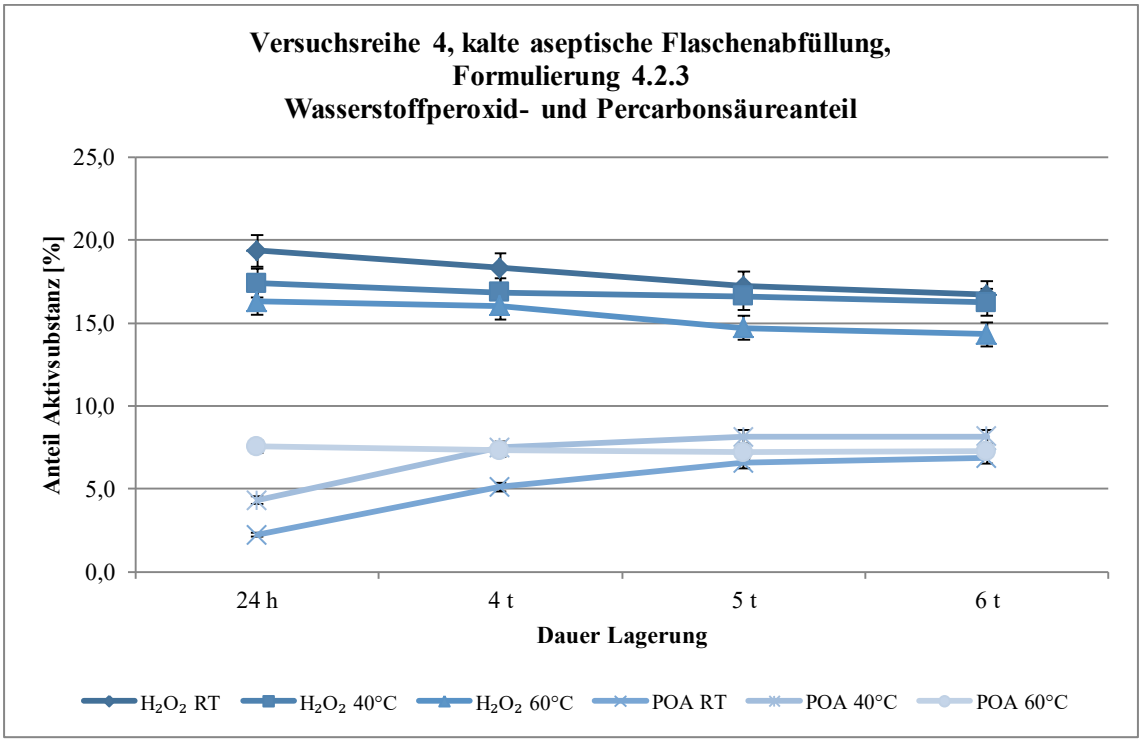


Abbildung 3-34: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse, Formulierung 4.2.3

Durch den Vergleich der Titrationsergebnisse der vier Formulierungen konnte die Annahme der stabilisierenden Wirkung der Octansäure bestätigt werden.

Basierend auf den Titrationsergebnissen wurden die Vorgaben für ein neues Produkt mit Formulierung 4.2.1 erfüllt, vgl. Tabelle 3-26 und Abbildung 3-32. Aufgrund des höheren Octansäureanteils in den Formulierungen 4.2.2 und 4.2.3 kam es zu einer deutlich stärkeren Geruchsentwicklung, die eine Anwendung dieser Formulierungen im Bereich der kalten aseptischen Flaschenabfüllung ausschloss.

3.4.2 HPLC-Analyse der Percarbonsäureformulierungen für die kalte aseptische Flaschenabfüllung

Um die Titrationsergebnisse zur Bestimmung des Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteils der vierten Versuchsreihe zu bestätigen, wurde vom Analytiklabor der Henkel KGaA eine HPLC-Analyse durchgeführt.

Das Reaktionsgleichgewicht von Percarbonsäure-basierten Formulierungen stellt sich erst nach 7 Tagen ein. Daher wurden die Formulierungen sieben Tage vor dem Analysenzeitpunkt hergestellt und bei Raumtemperatur gelagert.

Da die Formulierung 4.1 bei Raumtemperatur und bei 40 °C stabil war, wurde sie zum Vergleich ebenfalls analysiert.

Die Ergebnisse der HPLC-Analyse, Tabelle 3-19, bestätigten sowohl den Persäure- als auch den Wasserstoffperoxidgehalt, der zuvor durch Titrationen bestimmt wurde. Ein Titrationsfehler und -ungenauigkeiten während der Produktentwicklung konnten somit ausgeschlossen werden.

Die Formulierungen 4.2.2 und 4.2.3 wurden nicht für weitere Versuche genutzt, da durch den vergleichsweise hohen Anteil an Octansäure und Peroctansäure eine zu große Geruchsbelästigung und eine Verschlechterung der Ausspülbarkeit angenommen wurden. Basierend auf dem durchgeführten Stabilitätstest und der HPLC-Analyse wurden die weiteren Untersuchungsschritte mit der Formulierung 4.2.1 durchgeführt.

Tabelle 3-29: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Ergebnisse der HPLC-Analyse

	Ergebnis [Gew.-%]			
	4.1	**4.2.1**	**4.2.2**	**4.2.3**
Peressigsäure	7,60	7,50	8,10	8,20
Peroctansäure	0,0	0,22	0,44	0,79
H_2O_2	16,70	16,30	16,10	16,20
Octansäure	0,0	0,28	0,67	1,40

3.4.3 Untersuchung der oberflächenbenetzenden Eigenschaften der Formulierung 4.2.1

Die Oberflächenspannung spielt eine große Rolle in vielen industriellen und alltäglichen Prozessen. Besonders Tenside, die die Oberflächenspannung bei geringen Einsatzkonzentrationen schnell auf ein Minimum reduzieren, sind von Interesse. Nur so können unpolare Oberflächen, wie Glas oder Kunststoff, effektiv mit einer polaren Reinigungs- oder Desinfektionslösung benetzt werden. Wird die Oberflächenspannung der Reinigungs- oder Desinfektionslösung nur wenig reduziert, zieht sich ein Tropfen der Gebrauchslösung fast kugelförmig zusammen, der Kontaktwinkel zwischen der unpolaren Oberfläche und des polaren Tropfens ist größer 90 °, die Flüssigkeit perlt ab, Abbildung 3-35 a. Ideal ist eine vollständige Benetzung, bei der sich die Flüssigkeit auf der Oberfläche ausbreitet und der Kontaktwinkel unter 30 ° liegt, vgl. Abbildung 3-35 c.

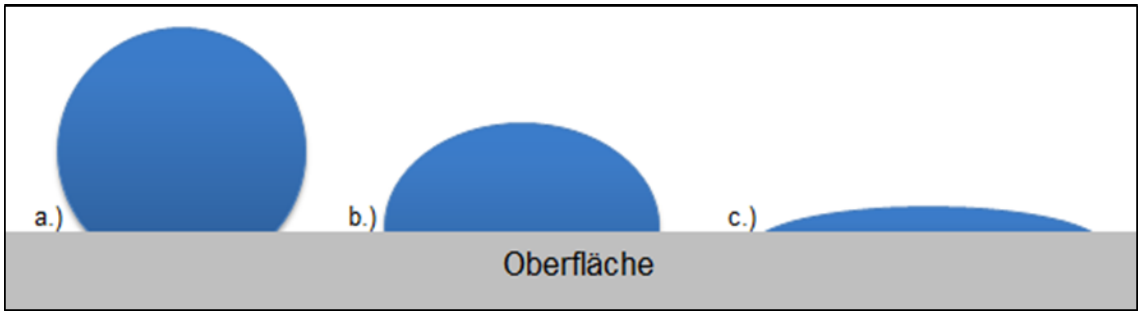


Abbildung 3-35: Mögliche Benetzungsarten a.) keine Benetzung, b,) partielle Benetzung, c.) vollständige Benetzung

Die Oberflächenspannung σ ergibt sich aus Gleichung 4-1:

$$\sigma = \frac{Fmax}{4r\pi} f1 * f2 \qquad \text{Gl. 4-1}$$

F_{max} = Gewichtskraft des Ringes an der Luft in N

r = Radius des Ringes in m

f1 = Korrekturfaktor aus Tabellenwerken

f2 = Kalibrierfaktor des Geräts

Die Oberflächenspannung wurde mit der Ring- oder Bügelmethode nach Lecomte De Noüy bestimmt. Hierbei wurde ein Bügel mit einem sehr dünnen Platinring in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht, so dass dieser gerade in die Flüssigkeit eintaucht. Mit einer Präzisionswaage wurde dann die Zugkraft am Bügel sukzessiv erhöht, wodurch der Drahtring aus der Flüssigkeit gezogen wurde und einen dünnen Flüssigkeitsfilm mit sich zog. Durch den Zug am Ring wurde Arbeit gegen die Oberflächenspannung verrichtet. Aus der maximal möglichen Zugkraft am Ring, bevor der Flüssigkeitsfilm riss, den Abmessungen des Rings und der Dichte der Flüssigkeit konnte die Oberflächenspannung errechnet werden. Die Oberflächenspannung wurde in mN/m direkt vom Messgerät ausgegeben.

Die Ausspülbarkeit der Versuchslösungen wurde mit dem sog. Campher-Test bestimmt. Die polare Ketongruppe des Camphers tritt dabei in Wechselwirkung mit den Wassermolekülen, wodurch sich einzelne Moleküle vom Campherkristall abspalten und so einen „Rückstoßeffekt“ erzeugen. Bei einem positiven Testergebnis ist die zu untersuchende Lösung frei von Tensidmolekülen, die Campherkristalle beginnen auf der Flüssigkeitsoberfläche zu „tanzen“.

Die Versuche wurden mit Gebrauchslösungen des Referenzprodukts und der Formulierung 4.2.1 durchgeführt, die auf unterschiedliche Aktivstoffkonzentrationen eingestellt waren. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3-20 und Abbildung 3-36 dargestellt.

Die Messungen ergaben, dass die Formulierung 4.2.1 bei gleichem Aktivstoffgehalt die Oberflächenspannung 59 % stärker herabsetzte, als das Referenzprodukt. Es wurden insgesamt 3 Spülgänge benötigt, um eine Oberflächenspannung ähnlich wie Leitungswasser zu erhalten. Eine Gebrauchslösung mit geringerem Aktivstoffgehalt von 0,1 % benötigte 2 Spülgänge. Die Gebrauchslösung mit einem Aktivstoffgehalt von 0,05 % lag nur 2,34 % unter dem Ergebnis des Referenzprodukts. Mit einem zweiten Spülgang wurde eine mit Leitungswasser vergleichbare Oberflächenspannung erhalten.

Die Messungen zur Bestimmung der Oberflächenspannung und der Ausspülbarkeit wurden jeweils nur einmal durchgeführt.

Tabelle 3-30: Ergebnisse der Bestimmung der Oberflächenspannung und der Ausspülbarkeit von Formulierung 4.2.1

	Percarbonsäuregehalt [%]	Spülgang	Oberflächenspannung [mN/m]
Leitungswasser (10° dH)			78,1
Referenz	0,2	1	64,1
Formulierung 4.2.1	0,2	1	38,2
		2	51,8
		3	78,6
	0,1	1	54,6
		2	75,4
	0,05	1	62,6
		2	78,8

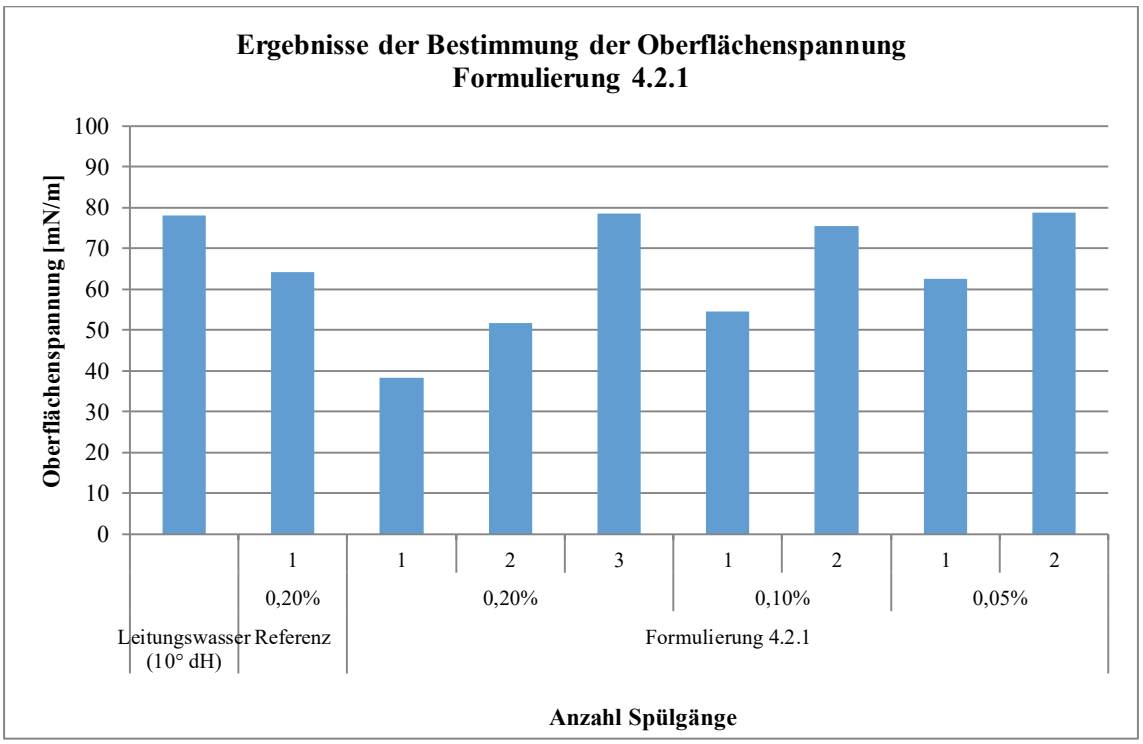


Abbildung 3-36: Ergebnisse der Bestimmung der Oberflächenspannung und der Ausspülbarkeit der Formulierung 4.2.1

Um die benetzenden Eigenschaften optisch zu beurteilen, wurden die Kontaktwinkel der oben genannten Anwendungslösungen und Leitungswasser als Blindprobe bestimmt. Dazu wurden 0,5 ml der Lösung auf einer sauberen, trockenen PET-Platte aufgebracht und der Tropfen mit Hilfe einer Mikroskop-Kamera im Profil fotografiert. Der Kontaktwinkel wurde händisch bestimmt, vgl. Abbildung 3-37 bis 3-41.

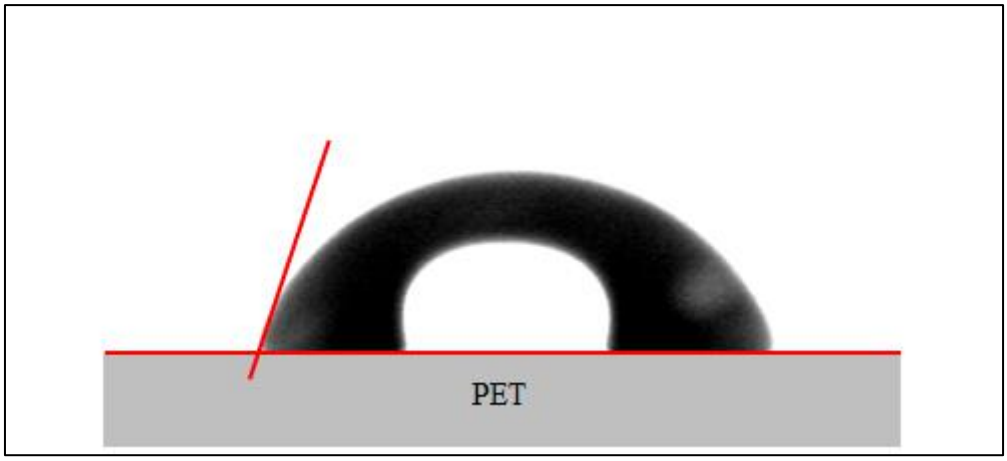


Abbildung 3-37: Leitungswasser auf PET

Der Kontaktwinkel eines 0,5 ml Tropfens Leitungswasser auf PET betrugt 71°.

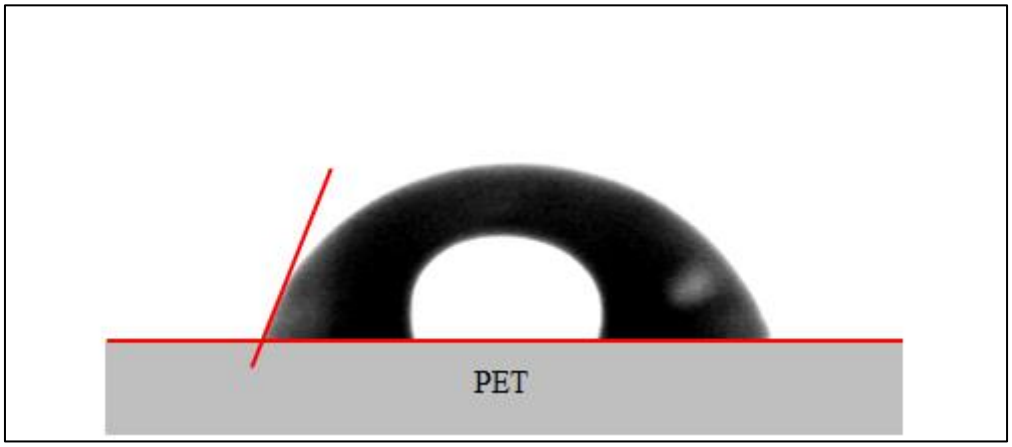


Abbildung 3-38: Referenz (0,2 %) auf PET

Der Kontaktwinkel eines 0,5ml Tropfens einer Oxonia active™ 150 Gebrauchslösung mit einem Aktivstoffgehalt von 0,2 % auf PET betrugt 69°.

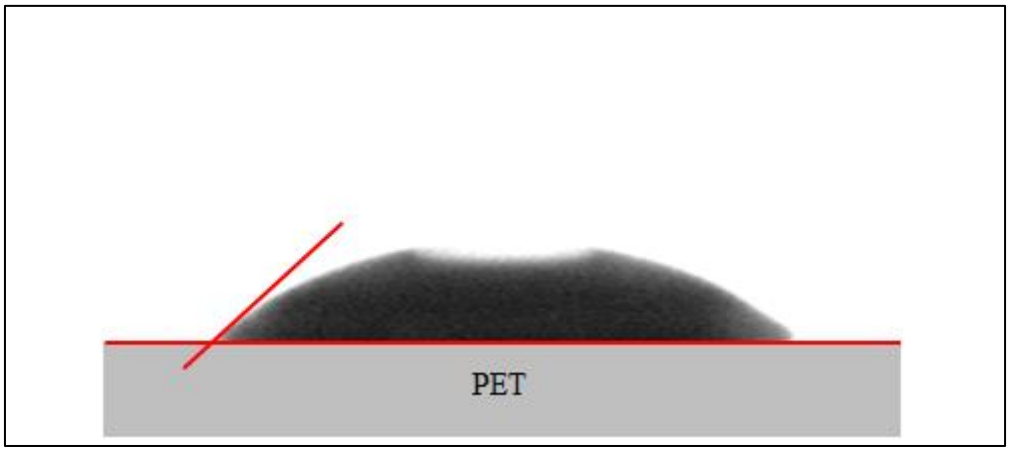


Abbildung 3-39: Formulierung 4.211 (0,05 %) auf PET

Der Kontaktwinkel eines 0,5ml Tropfens einer Gebrauchslösung der Formulierung 4.2.1 mit einem Aktivstoffgehalt von 0,05 % auf PET betrug 44°.

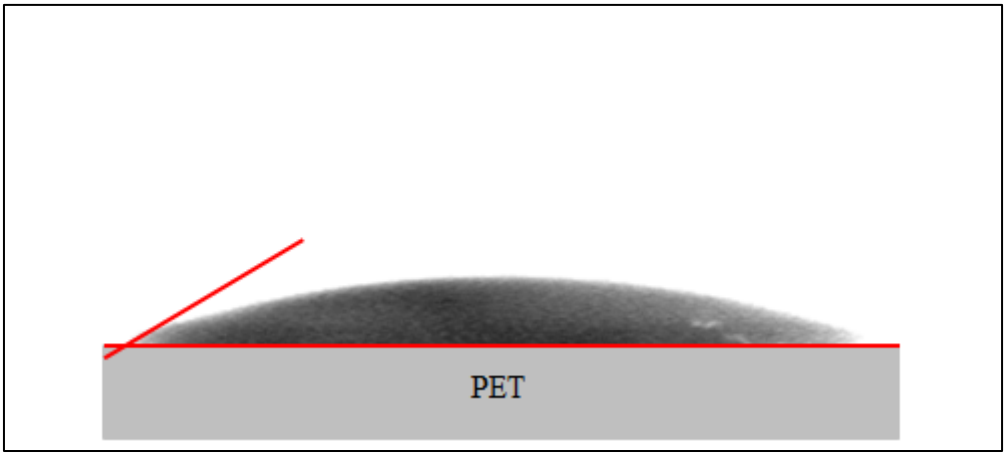


Abbildung 3-40: Formulierung 4.2.1 (0,1 %) auf PET

Der Kontaktwinkel eines 0,5ml Tropfens einer Gebrauchslösung der Formulierung 4.2.1 mit einem Aktivstoffgehalt von 0,1 % auf PET betrug 33°.

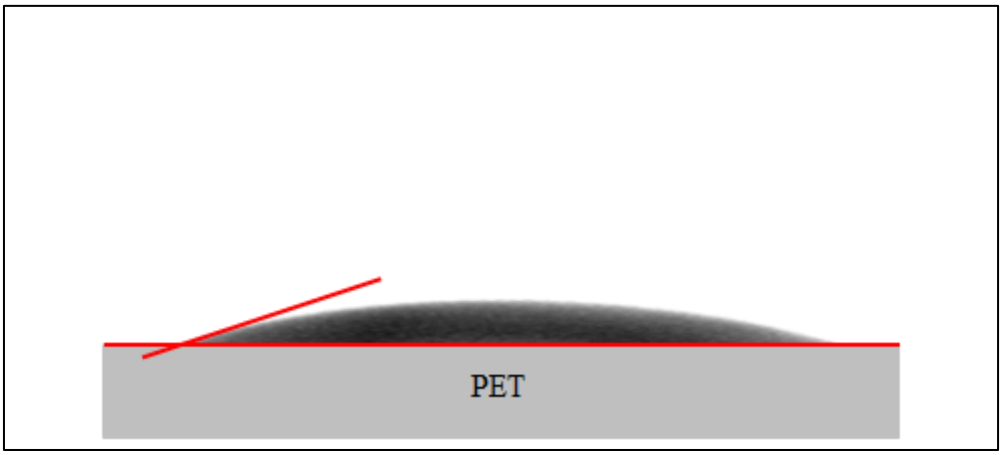


Abbildung 3-41: Formulierung 4.2.1 (0,2 %) auf PET

Der Kontaktwinkel eines 0,5ml Tropfens einer Gebrauchslösung der Formulierung 4.2.1 mit einem Aktivstoffgehalt von 0,2 % auf PET betrug 28°.

Durch die enthaltene Octansäure und das Fettsäuresulfonat zeigte die Formulierung 4.2.1 eine größere Reduktion der Oberflächenspannung als das Referenzprodukt Oxonia active™ 150. Die Kontaktwinkelmessung konnte die besseren oberflächenbenetzenden Eigenschaften der Formulierung 4.2.1 verdeutlichen, vgl. Tabelle 3-31.

Tabelle 3-31: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung auf PET

	Einsatzkonzentration [%]	Kontaktwinkel auf PET
Leitungswasser	--	71°
Referenz	0,20	69°
Formulierung 4.2.1	0,05	44°
	0,10	33°
	0,20	28°

3.4.4 Untersuchung der antimikrobiellen Eigenschaften der Formulierung 4.2.1

Die Untersuchungen der antimikrobiellen Wirksamkeit der Formulierung 4.2.1 wurden vom „Antimicrobial Anchor Team“ der Ecolab Inc., St. Paul, USA, übernommen. Die Testmethode entsprach der Methode „Ecolab Microbiological Services SOP # MS009 – Germicidal and Detergent Sanitizing Action of Disinfectants – Final Action“.
Dabei wurde die Wirksamkeit des Standard-Produkts Oxonia active™ 150 und der Formulierung 4.2.1 verglichen. Getestet wurde gegen die Keime Bacillus atrophaeus ATCC 9372 und Bacillus cereus N1009, beides Keime, die häufig im Bereich der CAF-Prozesse zu finden sind. Die Prüfvorschrift SOP # MS009 gibt eine Keimzahlreduktion von mindestens 3-Log-Stufen vor, um eine keimfreie Getränkeabfüllung zu gewährleisten

Es wurden reine Anwendungslösungen bei einer Gesamtpersäurekonzentration von 0,15 % vom Referenzprodukt und der Formulierung 4.2.1 untersucht. Um den oberflächenaktiven Charakter der Persäureformulierungen zu verstärken, wurden die Konzentrate des Referenzprodukts und der Formulierung 4.2.1 mit 5 % Lutensol® XP 140 der Firma BASF versetzt. Lutensol® XP 140 ist ein C_{10}-Guerbetalkohol mit 14 Ethoxylierungseinheiten, der als nichtionisches Tensid in vielen Anwendungsbereichen der häuslichen und professionellen Reinigung zu finden ist.

Bei der Verwendung einer 0,15 %-igen Gebrauchslösung der Formulierung 4.2.1 lagen die Ergebnisse der Keimzahlreduktion von Bacillus atrophaeus drei Log-Stufen über denen des Referenzprodukts. Das Ergebnis der Keimzahlreduktion bei der Verwendung des Gemischs mit 5 % Lutensol® XP 140 in der Formulierung 4.2.1 lag ebenfalls drei Log-Stufen über dem Ergebnis des Referenzprodukts mit 5 % Lutensol® XP 140. Die antibakteriellen Eigenschaften der Formulierung 4.2.1 konnten mit Lutensol® XP 140 nicht verbessert werden, vgl. Tabelle 3-32.

Tabelle 3-32: Bakterizide Wirkung auf Bacillus atrophaeus ATCC 9372

Bacillus atrophaeus ATCC 9372		
	Einsatzkonzentration [%]	**Log-Reduktion**
Referenz	0,15	< 1
Referenz + 5 % Lutensol®XP 140	0,15	> 1
Formulierung 4.2.1	0,15	> 3,5
Formulierung 4.2.1 + 5 % Lutensol®XP 140	0,15	> 3,5

Gegenüber Bacillus cereus schnitt die Formulierung 4.2.1 ebenfalls besser ab als das Referenzprodukt, die Keimzahl konnte um 3,5 Log-Stufen reduziert werden. Das Referenzprodukt konnte die Keimzahl nur um weniger als eine Log-Stufe reduzieren. Die Verwendung von Lutensol® XP 140 konnte nur bei dem Referenzprodukt die antimikrobiellen Eigenschaften um eine Log-Stufe verbessern. Bei der Formulierung 4.2.1 trug Lutensol® XP 140 nicht zur Verbesserung der Ergebnisse bei, vgl. Tabelle 3-33.

Tabelle 3-33: Bakterizide Wirkung auf Bacillus cereus N1009

Bacillus cereus N1009		
	Einsatzkonzentration [%]	**Log-Reduktion**
Oxonia active™ 150 (Referenz)	0,15	< 1
Oxonia active™ 150 + 5 % Lutensol®XP 140	0,15	< 2
Formulierung 4.2.1	0,15	> 3,5
Formulierung 4.2.1 + 5 % Lutensol®XP 140	0,15	> 3,5

Es ist davon auszugehen, dass die in Formulierung 4.2.1 enthaltene Octansäure und das Fettsäuresulfonat sowohl die oberflächenbenetzenden Eigenschaften verbessern als auch die antimikrobielle Wirksamkeit deutlich erhöhen.

Die Formulierung 4.2.1 mit 7,5 % Peressigsäure, 0,22 % Peroctansäure, 16,3 % Wasserstoffperoxid und 0,28 % Octansäure ist das neuentwickelte Produkt für die kalte aseptische Flaschenabfüllung.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, Percarbonsäure-basierte Produkte für die Melkanlagenhygiene und die kalte aseptische Flaschenabfüllung zu entwickeln. Durch den Oberflächen-aktiven Charakter der Formulierungsbestandteile des Desinfektionsreinigers sollte der bisherige Standardprozess, bestehend aus einem alkalischen Reinigungsschritt und einem sauren Desinfektionsschritt, im Bereich der Melkanlagen-Hygiene verändert werden. Die neuartige Formulierung sollte Reinigung und Desinfektion in einem Schritt ermöglichen.
Basierend auf der spezifischen Kombination aus Fettsäuren und den daraus gebildeten Percarbonsäuren sollten die antimikrobiellen Eigenschaften des Produkts für die kalte aseptische Flaschenabfüllung verbessert und die Oberflächenbenetzung erhöht werden.

Im **ersten Teil der Arbeit** wurden Versuche durchgeführt, die der Untersuchung der oxidativen und reinigenden Eigenschaften von Formulierungen im Entwicklungsstadium im Vergleich mit den Eigenschaften eines etablierten Percarbonsäure-basierten Produkts der Firma Ecolab Inc, St. Paul, USA dienten. Dafür wurden die Kompatibilität gegenüber unterschiedlichen Metallen und Kunststoffen, die entkalkenden Eigenschaften und die Reinigungsleistung gegenüber Milch-basierten Anschmutzungen untersucht. Der Oxidationstest an Metallen zeigte, dass korrosionsbeständige Metalle wie V2A Stahl, V4A Stahl und Aluminium gegenüber Percarbonsäure-basierten Formulierungen stabil sind. Nicht-korrosionsbeständige Metalle, wie Messing, verzinktes Eisen oder Normalstahl, werden durch stark saure Formulierungen angegriffen.
Die Untersuchung der oxidierenden Wirkung auf Kunststoffe belegte, dass Kunststoffe mit einem gesättigten Polymergerüst, z. B. Poly-(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) oder Polyethylen, im Kontakt mit Percarbonsäure-basierten Produkten zu bevorzugen sind. Kunststoffmaterialien mit ungesättigter Polymerstruktur zeigten eine deutlich geringere oxidative Stabilität.
Außerdem zeigte sich, dass die Essigsäurekonzentration der zu entwickelnden Formulierung ähnlich der Essigsäurekonzentration des Referenzprodukts sein muss, um eine effektive entkalkende Wirkung zu erzielen.

Um eine Denaturierung der Milchproteine und die damit verbundene Anhaftung an Oberflächen zu vermeiden, musste die zu entwickelnde Formulierung für die Melkanlagenhygiene einen geringeren Säureanteil als das Referenzprodukt besitzt.

Im **zweiten Teil der Arbeit** wurde der Desinfektionsreiniger für die Melkanlagenhygiene entwickelt. In der ersten Versuchsreihe wurden Formulierungen mit einem variierenden Wasserstoffperoxidanteil von 10, 15 und 20 % untersucht. Eine Hälfte der Formulierungen enthielt nur Essigsäure als Percarbonsäure-Quelle, die andere Hälfte enthielt zusätzlich 0,5 % Octansäure. Alle Formulierungen waren über einen Zeitraum von 24 Stunde stabil und wiesen keine Anzeichen von Instabilität, wie Phasentrennung, Trübung oder Niederschlagsbildung auf. Zusätzlich zur optischen Beurteilung wurde bei allen Formulierungen der prozentuale Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteil mittels Titration bestimmt. Es konnte festgestellt werden, dass die Zugabe von 0,5 % Octansäure keinen Einfluss auf die Konzentration der gebildeten Percarbonsäure oder den Wasserstoffperoxidanteil hatte.
Um die stabilisierende Wirkung der Octansäure zu überprüfen, wurden in einer zweiten Versuchsreihe die Formulierungen der ersten Versuchsreihe erneut frisch angesetzt und halbiert. Eine Hälfte wurde für 12 Tage bei Raumtemperatur gelagert, die andere Hälfte für 12 Tage bei 40 °C. Nur Formulierungen mit Octansäure waren nach Ablauf von 12 Tagen bei einer Lagerung bei Raumtemperatur und bei erhöhter Lagertemperatur von 40 °C optisch einwandfrei. Die zweite Versuchsreihe bestätigte die Annahme der stabilisierenden Wirkung der Octansäure auf die gesamte Formulierung. Nach Titrationen zur Bestimmung des Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteils wurde die Formulierung 1.2.3 mit einem Wasserstoffperoxidgehalt von 9,4 % und einem Percarbonsäuregehalt von 2,1 % einem weiteren Stabilitätstest für 7 Tage bei 60 °C Lagertemperatur unterzogen. Die Formulierung war bei einer Lagerung bei 60 °C 6 Tage stabil, was einer Produkthaltbarkeit von 2 Jahre Lagerung bei Raumtemperatur entspricht.
Um die Titrationsergebnisse zur Bestimmung des Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteils der Formulierung 1.2.3 zu bestätigen, wurde vom Analytiklabor der Henkel KGaA eine HPLC-Analyse durchgeführt, die die vorangegangenen Titrationsergebnisse bestätigte.

Die Eignung der Formulierung 1.2.3 als Desinfektionsreiniger für die Melkanlagenhygiene wurde mit einem Versuch zur Untersuchung der Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen untersucht.
Anders als bei den zuvor durchgeführten Versuchen, vgl. Kapitel 3.1.4, wurde die Wirksamkeit von 0,25 %-igen, 0,5 %-igen und 1 %-igen Gebrauchslösungen für 90 min bei Raumtemperatur, 50 °C und 70 °C überprüft.
Die Versuchsergebnisse zeigten, dass die neue Formulierung 1.2.3 vergleichbare oder bessere Ergebnisse als das Referenzprodukt erzielen konnte. Durch den geringen Essigsäureanteil von 10 % bzw. einen Gesamtpersäureanteil von ca. 2,01 % in der Formulierung konnte eine Denaturierung der Milchproteine und eine erhöhte Anhaftung an die Metalloberfläche vermieden werden.

Abschließend wurde die antimikrobielle Wirksamkeit der Formulierung 1.2.3 nach der normierten Vorschrift EN 1276 vom Labor für Mikrobiologie der Firma Henkel KGaA untersucht. Die Prüfvorschrift EN 1276 gibt eine Keimzahlreduktion von mindestens 5-Log-Stufen vor, um eine effektive Desinfektion zu gewährleisten. Die Ergebnisse zeigten, dass eine 0,20 %-ige Gebrauchslösung der Formulierung 1.2.3 bei einer Kontaktzeit von 5 Minuten höhere Reduktionen der Keimzahlen erreichen konnten als das Referenzprodukt. Bei der Verwendung einer 0,10 %-igen Gebrauchslösung der Formulierung 1.2.3 lagen die Ergebnisse der Keimzahlreduktion von Staphylococcus aureus und Enterococcus hirae eine Log-Stufe unter denen des Referenzprodukts. Nur gegenüber Escherichia coli schnitt die Formulierung 1.2.3 besser ab als das Referenzprodukt.

Im **dritten Teil der Arbeit** wurde ein Produkt für die kalte aseptische Flaschenabfüllung entwickelt. In einer ersten Versuchsreihe wurden variierende Essigsäure- und Wasserstoffperoxidkonzentrationen untersucht. Die Formulierungen wurden für vier Tage bei Raumtemperatur gelagert. Nach 4 Tagen zeigten alle Formulierungen Stabilitätsprobleme in Form von Eintrübungen und Phasentrennung. Es ist anzunehmen, dass der hohe Gehalt an Essigsäure und eine noch nicht ideal gewählte Konzentration des Fettsäuresulfonats Gründe für die Inkompatibilität der Formulierungen der ersten Versuchsreihe waren. Es konnte beobachtet werden, dass die Ausprägung der Stabilitätsprobleme bei Formulierung 1.1.2 mit 4 % Fettsäuresulfonat geringer ausfiel als bei den beiden anderen Formulierungen.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden der Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen der Essigsäure bei konstanter Wasserstoffperoxidkonzentration von 20,0 % und der Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen des Wasserstoffperoxids bei konstanter Essigsäurekonzentration von 32,0 % untersucht. Der Anteil des Fettsäuresulfonats wurde, basierend auf den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe auf 4 % festgelegt. Nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur zeigten die Formulierungen mit einem Essigsäureanteil von 32,0 % bzw. 28,0 % Eintrübungen und die Bildung eines Bodensatzes. Einzig Formulierung 2.3 mit einem Essigsäuregehalt von 24,0 % und einem Wasserstoffperoxidgehalt von 20,0 % war nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur noch klar und unauffällig.
Basierend auf den Ergebnissen der zweiten Versuchsreihe wurden die Formulierungen der dritten Versuchsreihe mit einem reduzierten Gehalt an Essigsäure angesetzt. Ein Konzentrationsbereich zwischen 27,0 % und 16,0 % wurde in den Formulierungen überprüft. Die Konzentration des Fettsäuresulfonats und des Wasserstoffperoxids wurden konstant bei 4 % bzw. 20 % gehalten. Nach sieben Tagen Lagerung bei Raumtemperatur waren die Formulierungen mit einem Essigsäureanteil von 27,0 % bzw. 24,0 % nicht mehr stabil, zeigten Phasentrennung und die Ausbildung eines Bodensatzes. Die Formulierungen mit geringeren Essigsäureanteilen wiesen keine Anzeichen von Instabilität auf.
Formulierung 3.3 mit einem Essigsäureanteil von 22,0 % wurde für weitere Entwicklungsschritte ausgewählt, da ihre Wasserstoffperoxid- und Persäureanteile am nächsten an denen des Referenzprodukts lagen.

Um die Stabilität der Formulierungen basierend auf Essigsäure und Fettsäuresulfonat zu erhöhen, wurden in der vierten Versuchsreihe geringe Mengen Octansäure in die Testformulierungen eingearbeitet, nachdem diese bei der Entwicklung eines Desinfektionsreinigers für die Melkanlagenhygiene erfolgreich eingesetzt werden konnte. Bei Formulierung 4.1.1 ohne zusätzliche Octansäure kam es bei einer Lagertemperatur von 60 °C bereits nach 48 Stunden zur Phasentrennung. Die Formulierungen mit zugesetzter Octansäure waren über 6 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur und bei 60 °C Lagertemperatur stabil. Die Titrationsergebnisse der Formulierung 4.1 ohne Octansäure zeigten im Vergleich zu den Formulierungen mit Octansäure einen verhältnismäßig starken Abfall der Wasserstoffperoxidkonzentration, was auf einen Abbauprozess der Percarbonsäurebestandteile zurückzuführen ist.
Bei den Formulierungen mit einem Octansäureanteil von 1 % bzw. 2 % kam es zu einer starken Geruchsentwicklung, die eine Anwendung im Bereich der kalten aseptischen Flaschenabfüllung ausgeschlossen hat. Aus diesem Grund erfüllte nur Formulierung 4.2.1 mit einem Wasserstoffperoxidgehalt von 16,3 %, einem Gesamtpercarbonsäuregehalt von 7,72 % und einem Octansäuregehalt von 0,28 % die Vorgaben an das neue Produkt für die kalte aseptische Flaschenabfüllung.

Um die Titrationsergebnisse zur Bestimmung des Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteils der vierten Versuchsreihe zu bestätigen, wurde vom Analytiklabor der Henkel KGaA eine HPLC-Analyse durchgeführt, die den Persäure- und den Wasserstoffperoxidgehalt bestätigte.

Um die benetzenden Eigenschaften der neuen Formulierung zu untersuchen, wurde die Oberflächenspannung wurde mit der Ring- oder Bügelmethode nach Lecomte De Noüy bestimmt. Außerdem wurde die Ausspülbarkeit verschiedener Versuchslösungen mit einem Campher-Test bestimmt. Die Versuche zur Bestimmung der Oberflächenspannung und der Ausspülbarkeit ergaben, dass die neue Formulierung 4.2.1 bei gleichem Aktivstoffgehalt die Oberflächenspannung 59 % stärker herabsetzte, als das Referenzprodukt. Kontaktwinkelmessungen konnten die besseren oberflächenbenetzenden Eigenschaften der neuen Formulierung zusätzlich verdeutlichen.

Die Untersuchungen der antimikrobiellen Wirksamkeit wurden vom „Antimicrobial Anchor Team“ der Ecolab Inc., St. Paul, USA, übernommen. Die Testmethode entsprach der Methode „Ecolab Microbiological Services SOP # MS009 – Germicidal and Detergent Sanitizing Action of Disinfectants – Final Action“. Diese Prüfvorschrift gibt eine Keimzahlreduktion von mindestens 3-Log-Stufen vor, um eine keimfreie Getränkeabfüllung zu gewährleisten. Getestet wurde gegen die Keime Bacillus atrophaeus ATCC 9372 und Bacillus cereus N1009, beides Keime, die häufig im Bereich der CAF-Prozesse zu finden sind. Es wurden reine Anwendungslösungen bei einer Gesamtpersäurekonzentration von 0,15 % untersucht. Um den oberflächenaktiven Charakter der Persäureformulierungen zu verstärken, wurden die Konzentrate des Referenzprodukts und der neuen Formulierung mit 5 % Lutensol® XP 140 der Firma BASF versetzt.

Bei der Verwendung einer 0,15 %-igen Gebrauchslösung der Formulierung 4.2.1 lagen die Ergebnisse der Keimzahlreduktion von Bacillus atrophaeus drei Log-Stufen über denen des Referenzprodukts. Das Ergebnis der Keimzahlreduktion bei der Verwendung des Gemischs mit 5 % Lutensol® XP 140 in der Formulierung 4.2.1 lag ebenfalls drei Log-Stufen über dem Ergebnis des Referenzprodukts mit 5 % Lutensol® XP 140. Die antibakteriellen Eigenschaften der Formulierung 4.2.1 konnte Lutensol® XP 140 nicht verbessern.

Gegenüber Bacillus cereus schnitt die Formulierung 4.2 1 ebenfalls besser ab als das Referenzprodukt, die Keimzahl konnte um 3,5 Log-Stufen reduziert werden. Das Referenzprodukt konnte die Keimzahl nur um 0,28 Log-Stufen reduzieren. Die Verwendung von Lutensol® XP 140 konnte nur bei dem Referenzprodukt die antimikrobiellen Eigenschaften um 1 Log-Stufe auf 1,52 verbessern. Bei der Formulierung 4.2.1 trug Lutensol® XP 140 nicht zu einer deutlichen Verbesserung der Ergebnisse bei.

Durch die in der vorliegenden Forschungsarbeit diskutierten Ergebnisse konnte ein Beitrag geliefert werden, neue Percarbonsäure-basierte Produkte für die Melkanlagenhygiene und die kalte aseptische Flaschenabfüllung zu entwickeln. Es ist davon auszugehen, dass die verbesserten oberflächenbenetzenden Eigenschaften der Wirksamkeit deutlich erhöhen.

Vorteilhafte Auswirkungen im Bereich der kalten aseptischen Flaschenabfüllung, die eine relativ hohe Einsatzkonzentration erfordert, waren die verbesserten Materialverträglichkeiten und ein geringerer Geruch, beides bedingt durch den niedrigeren Gesamt-Percarbonsäure-Anteil.

5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden bei gängigen Händlern, wie z. B Sigma Aldrich oder Merck KGaA käuflich erworben und ohne weitere Reinigung bei den Reaktionen eingesetzt.

5.2 Arbeitsgeräte und Methoden

Die **IR-Spektren** wurden mit einem Centaurus FT-IR-Mikroskop der Firma Nicolet aufgenommen.

Die **HPLC-Analysen** wurden extern im Analytiklabor der Firma Henkel KGaA, Düsseldorf, Deutschland, durchgeführt.

Für die **Kontaktwinkelmessungen** wurde das Kontaktwinkel-Messsystem G2 der Firma Krüss GmbH verwendet. Die untersuchte Formulierung wurde 7 Tage vor der Kontaktwinkelmessung hergestellt.

Untersuchung des Kalklösevermögens

Die Marmorblöcke werden unter fließendem Wasser (Leitungswasser, 16 °dH) abgebürstet, um anhaftenden Marmorstaub zu entfernen, mit voll-entsalztem Wasser (VE-Wasser) abgespült und anschließend im Wärmeschrank getrocknet. Nach dem Trocknen und Auskühlen auf Raumtemperatur wird das Gewicht der einzelnen Blöcke bestimmt. Von den zu untersuchenden Reinigungsprodukten werden entsprechende Anwendungslösungen hergestellt und auf 40 °C temperiert. Sobald die Produktlösungen die gewünschte Temperatur erreicht haben, wird jeweils ein Marmorblock an einem Metallhalter in die entsprechende Reinigungslösung getaucht. Dabei ist bei allen Messungen auf einen stets gleichen Abstand zwischen Rührfisch und Halterung zu achten. Nach 30 min wird der Marmorblock der Produktlösung entnommen, unter fließendem Wasser (Leitungswasser, 16 °dH) abgebürstet, um anhaftenden fließendem Leitungswasser gereinigt, mit VE-Wasser gespült und im Wärmeschrank getrocknet.

Nach der Trocknung und dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde erneut das Gewicht des Marmorblocks bestimmt.

Oxidationstest an Metallen

Zunächst werden die Metallplatten mit Leitungswasser und handelsüblichen Spülmittel gereinigt, anschließend mit Aceton abgespült, im Wärmeschrank getrocknet und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gewogen. Von den zu untersuchenden Produkten werden 0,1 %-ige Gebrauchslösungen angesetzt. Die Metallplatten werden in die Produktlösung getaucht und 60 Minuten bei Raumtemperatur gelagert.
Anschließend werden die Bleche mit Leitungswasser und Aceton abgespült, im Wärmeschrank getrocknet und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gewogen und der prozentuale Masseverlust ermittelt.

Oxidationstest an Kunststoffen

Der Versuch zur oxidativen Wirkung von Percarbonsäure-basierten Formulierungen an Kunststoffen wird mit Anwendungslösungen (0,05 % und 0,1 % Einsatzkonzentration) und mit unverdünnten Konzentraten durchgeführt.
Zunächst wird das Ausgangsgewicht der Dichtungsringe bzw. der Kunststoffplatten bestimmt und die Gebrauchslösungen der zu untersuchenden Produkte hergestellt. Die Dichtungsringe und Kunststoffplattem werden in den jeweiligen Lösungen für 1 Monat bzw. 3 Monate bei Raumtemperatur gelagert.
Danach werden die Dichtungsringe bzw. die Kunststoffplatten aus den Lösungen entnommen, mit Leitungswasser gespült und für 24 Stunden bei Raumtemperatur zum Trocknen ausgelegt. Anschließend wird die prozentuale Gewichtsveränderung der Dichtungsringe bestimmt. Von den Oberflächen der Kunststoffplatten wird ein FT-IT-Spektrum aufgenommen.

Untersuchung der Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen

Um eine realitätsnahe Anschmutzung nachzustellen, werden gleiche Anteile an handelsüblicher Rohmilch und handelsüblicher Buttermilch in einem Becherglas gemischt. Auf gereinigte, getrocknete und gewogene V2A Stahlplatten (5 x 10 cm) werden 1,25 ml der Milchmischung aufgebracht. Die Anschmutzungen trocknen 24 Stunden bei Raumtemperatur, anschließend werden die Metallplatten erneut

gewogen, um das Ausgangsgewicht der auf die Platten aufgebrachten Milchanschmutzung zu bestimmen.
Die zu untersuchenden Produktlösungen werden angesetzt und auf 40 °C temperiert. Jede zu testende Metallplatte wird in ein Becherglas mit frischer Anwendungslösung getaucht. Um eine Aufkonzentration durch Abdampfen der Anwendungslösungen zu verhindern, werden die Bechergläser mit Uhrgläsern abgedeckt.
Nach Ablauf der Testzeiträume werden die Metallplatten entnommen, mit VE-Wasser abgespült und für 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Danach werden die Metallplatten erneut gewogen und der prozentuale Verlust der Milchanschmutzung festgestellt.

Die **Titrationen zur Bestimmung des Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteils** werden nach der Methode „QATM 202B“ durchgeführt. Die verwendeten Reagenzien basieren auf den entsprechenden fixanal-Produkten der Firma Sigma Aldrich®.

Geräte:

- Analysenwaage
- Erlenmeyerkolben, 250 ml
- Magnetrührer
- Magnetrührfische

Chemikalien:

- Kaliumpermanganat $KMnO_4$, 0,1 N
- Schwefelsäure H_2SO_4, 1 N
- Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$, 0,02 N
- Kaliumiodid KI, 2,5 N
- Stärkeindikator, 1-2 %

Durchführung:
Von der zu analysierenden Lösungen werden 0,1g in einen 250 ml Erlenmeyerkolben eingewogen, mit VE-Wasser auf 100 ml aufgefüllt und mit 75 ml 1N Schwefelsäure versetzt. Im ersten Schritt wird die Lösung unter Rühren mit 0,1 N Kaliumpermanganatlösung bis zum Umschlagspunkt (farblos nach schwach rosa) titriert und die Menge an zugegebenem Kaliumpermanganat notiert.
Dem Gemisch werden in einem zweiten Schritt 5 ml Stärkeindikator und 10 ml Kaliumiodid zugegeben und mit 0,02 N Natriumthiosulfatlösung bis zum Umschlagspunkt (dunkelviolett nach farblos) titriert. Die Menge an zugegebenen Natriumthiosulfat wird ebenfalls notiert.

Die Berechnung des Wasserstoffperoxidanteils erfolgt nach Gleichung 5-1:

$$\%\, H2O2 = \frac{(ml\ KMnO4)*(N\ KMnO4)*1{,}7}{(g\ Einwaage)} \qquad \text{Gl. 5-1}$$

Die Berechnung des Percarbonsäureanteils erfolgt nach Gleichung 5-2:

$$\%\, POA = \frac{(ml\ Na2S2O3)*(N\ Na2S2O3)*3{,}8}{(g\ Einwaage)} \qquad \text{Gl. 5-2}$$

Für die **Untersuchung der der oberflächenbenetzenden Eigenschaften** werden 24 Stunden vor den Messungen folgende Gebrauchslösungen zubereitet und bei 40 °C gelagert.

- Leitungswasser als Blindprobe
- Oxonia active™ 150 mit einem Persäure-Anteil von 0,2 %
- Formulierung 4.2 1, mit folgenden Persäure-Anteilen 0,2 %, 0,1 % und 0,05 %

Am Versuchstag werden jeweils 1 Liter der vorbereiteten Lösungen in handelsübliche PET-Mehrwegflaschen gefüllt. Die Flasche werde 10 sec geschüttelt und nach 30 sec Wartezeit zur Hälfte in ein sauberes Becherglas entleert. Mit der Probe im Becherglas wird der sogenannte beschriebene Campher-Test durchgeführt. Dabei werden Campher-Kristalle auf die Probe gegeben. Bewegen sich die Kristalle auf der Oberfläche, ist die Probe frei von Tensidmolekülen; die Probe ist positiv.

Von der verbleibenden Lösung in der PET-Flasche werden 100 ml abgenommen, um die Oberflächenspannung nach Lecomte De Noüy zu bestimmen. Hierbei wird ein Bügel mit einem sehr dünnen Platinring in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht, so dass dieser gerade in die Flüssigkeit eintaucht. Mit einer Präzisionswaage wird dann die Zugkraft am Bügel sukzessiv erhöht, wodurch der Drahtring aus der Flüssigkeit gezogen wird und einen dünnen Flüssigkeitsfilm mit sich zieht. Durch den Zug am Ring wird Arbeit gegen die Oberflächenspannung verrichtet. Aus der maximal möglichen Zugkraft am Ring, bevor der Flüssigkeitsfilm reißt, den Abmessungen des Rings und der Dichte der Flüssigkeit wird die Oberflächenspannung vom Messgerät errechnet. Die Oberflächenspannung wird in mN/m direkt vom Messgerät ausgegeben.

Die **mikrobiologischen Untersuchungen der Formulierung 1.2.3** für die Melkanlagenhygiene werden extern im Labor für Mikrobiologieder Firma Henkel KGaA gemäß der Standardmethode EN 1276:2009 durchgeführt. Die untersuchte Formulierung wurde 7 Tage vor der mikrobiellen Untersuchung hergestellt und im Analytiklabor auf die vorgegebenen Konzentrationen verdünnt.

Die **mikrobiologischen Untersuchungen der Formulierung 4.2.1** für die kalte aseptische Flaschenabfüllung werden extern im Analytiklabor der Firma Ecolab Inc. St. Paul, Minneapolis, USA, gemäß der internen SOP „Ecolab Microbiological Services SOP # MS009 – Germicidal and Detergent Sanitizing Action of Disinfectants – Final Action“ durchgeführt.

5.3 Synthesen

Bei der Herstellung von Percarbonsäuren ist auf vollkommene Sauberkeit zu achten, da Rückstände, z. B von Reinigungsmitteln, zum vorzeitigen Produktabbau führen können. Das gesamte Mischsystem muss frei von Metallen sein, da diese einen katalytischen Abbau der Percarbonsäuren herbeiführen.

Alle getesteten Formulierungen der Produktentwicklungen wurden nach dieser Synthesevorschrift hergestellt.

Die Synthese der Percarbonsäuren läuft nach folgenden Schritten ab:

1.) Destilliertes Wasser wird im Becherglas vorgelegt und der Rührvorgang gestartet.
2.) Zugabe der Carbonsäurekomponenten
3.) Zugabe des Wasserstoffperoxids
4.) Zugabe weiterer Formulierungsbestandteile ausschließlich der Schwefelsäure
5.) Zugabe der Schwefelsäure, die Reaktionstemperatur darf 30 °C nicht überschreiten.
6.) Abschließende Rührdauer: 20 min

Das Endprodukt wird bei 20 ° (+/- 5 °C) in Glasflaschen oder in Kunststoffkanistern aus HD-PE gelagert.

Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Strukturformel von Etylendiamintetraessigsäure (EDTA) 5

Abbildung 1 2: Struktur des Membranlipids Phosphatidylcholin 10

Abbildung 1 3: Strukturformel von 5,5-Dimethly-Pyrrolin-N-oxid (DMPO) 11

Abbildung 1-4: Strukturformeln von a) N-Acetylmuraminsäure und b) N-Acetylglucosamin 24

Abbildung 1 5: Allgemeine Baueinheit des Peptidoglykans. M-Acetlyglucosamin und N-Acetylmuraminsäure sind β-1,4-glykosidisch verbunden. An die N-Acetylmuraminsäure ist das Tetrapeptid gebunden 24

Abbildung 1-6: Schematischer Aufbau der Peptidoglykanschicht von a) Staphylococcus aureus (Grampositiv) und b) Escherichia coli (Gramnegativ) 25

Abbildung 3-1: Ergebnisse des Oxidationstest an Metallen 34

Abbildung 3-2: Strukturformeln der Polymereinheiten des EPDM: a) Polyethylen, b) Polypropylen und c) Polybutadien in trans- und cis-Konfiguration 36

Abbildung 3-3: Ergebnisse des Oxidationstests am Polymer EPDM 38

Abbildung 3-4: Strukturformeln der Polymereinheiten des FKM: a) Polyvinylidenfluorid, b) Polyhexafluorpropylen und c) Polytetrafluorethylen 39

Abbildung 3-5: Ergebnisse des Oxidationstests am Polymer FKM 41

Abbildung 3-6: Strukturformeln der Polymereinheiten des ABS: a) Polyacrylnitril und b) Polybutadien in trans- und cis-Konformation 41

Abbildung 3-7: Ergebnisse des Oxidationstests am Polymer NBR 43

Abbildung 3-8: Strukturformel der Polymereinheit von Polysiloxan 44

Abbildung 3-9: Ergebnisse des Oxidationstests an Polysiloxan 45

Abbildung 3-10: Strukturformeln der Polymereinheiten des ABS: a) Polyacrylnitril, b) Polybutadien in trans- und cis-Konfiguration und c) Polystyrol 47

Abbildung 3-11: IR-Spektren von ABS; unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung im Referenzprodukt (blau) 48

Abbildung 3-12: IR-Spektren von ABS; unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung in AAT 2 (blau) 48

Abbildung 3-13: Strukturformel von Polycarbonat, basierend auf Bisphenol A und Phosgen 49

Abbildung 3-14: IR-Spektren von Polycarbonat; unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung im Referenzprodukt (blau) 50

Abbildung 3-15: IR-Spektrum von Polycarbonat, unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung in AAT 2 (blau) 50

Abbildung 3-16: Strukturformel von Polyethylen 51

Abbildung 3-17: IR-Spektrum von Polyethylen, unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung im Referenzprodukt (blau) 52

Abbildung 3-18: IR-Spektrum von Polyethylen, unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung in AAT 2 (blau) 52

Abbildung 3-19: Strukturformel von Polyoxymethylen 53

Abbildung 3-20: IR-Spektrum von Polyoxymethylen, unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung im Referenzprodukt (blau) 54

Abbildung 3-21: IR-Spektrum von Polyoxymethylen, unbehandelt (rot) und nach 3-monatiger Lagerung in AAT 2 (blau) 54

Abbildung 3-22: Ergebnisse der Untersuchung des Kalklösevermögens unterschiedlicher Percarbonsäure-basierter Produkte 58

Abbildung 3-23: Prozentuale Gewichtsreduktion Milch-basierter Anschmutzungen 60

Abbildung 3-24: Versuchsreihe 1 (Melkanlagenhygiene), Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteil nach 24 h 64

Abbildung 3-25: a) Stabile Formulierung 1.2.3 nach 12 Tagen bei Raumtemperatur (links) und Eintrübungen bei der Formulierung 1.1.3 nach 12 Tagen bei Raumtemperatur (rechts); b) Phasentrennung bei Formulierung 1.1.1 nach 12 Tagen bei 40 °C (links) und Eintrübung bei Formulierung 1.1.3 nach 12 Tagen bei 40 °C (rechts) 65

Abbildung 3-26: Versuchsreihe 2 (Melkanlagenhygiene), Wasserstoffperoxidanteil nach 24 Stunden, 7 Tagen und 12 Tagen, Lagerung bei RT und bei 40 °C 67

Abbildung 3-27: Versuchsreihe 2 (Melkanlagenhygiene), Percarbonsäureanteil nach 24 Stunden, 7 Tagen und 12 Tagen, Lagerung bei RT und bei 40 °C 67

Abbildung 3-28: Versuchsreihe 3 (Melkanlagenhygiene), Titrationsergebnisse zur Bestimmung des Wasserstoffperoxid- und Percarbonsäureanteils nach 3, 4, 5, 6 und 7 Tagen bei Raumtemperatur und 60°C 69

Abbildung 3-29: Formulierung 1.2.3 (Melkanlagenhygiene), Ergebnisse der Entfernbarkeit Milch-basierte Anschmutzungen bei Raumtemperatur, 50°C und 70°C 72

Abbildung 3-30: Versuchsreihe 3 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse nach 7 Tagen 79

Abbildung 3-31: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse, Formulierung 4.1 81

Abbildung 3-32: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse, Formulierung 4.2.1 83

Abbildung 3-33: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse, Formulierung 4.2.2 84

Abbildung 3-34: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse, Formulierung 4.2.3 85

Abbildung 3-35: Mögliche Benetzungsarten a.) keine Benetzung, b,) partielle Benetzung, c.) vollständige Benetzung 87

Abbildung 3-36: Ergebnisse der Bestimmung der Oberflächenspannung und der Ausspülbarkeit der Formulierung 4.2.1 89

Abbildung 3-37: Leitungswasser auf PET 90

Abbildung 3-38: Referenz (0,2 %) auf PET 90

Abbildung 3-39: Formulierung 4.211 (0,05 %) auf PET 91

Abbildung 3-40: Formulierung 4.2.1 (0,1 %) auf PET 91

Abbildung 3-41: Formulierung 4.2.1 (0,2 %) auf PET 92

Schemataverzeichnis

Schema 1-1: Lactoperoxidase-Reaktion 2

Schema 1-2: Abbauschritte von Sauerstoff in der lebenden Zelle 2

Schema 1-3: Enzymatisch katalysierte Oxidation von Chlorid-Ionen durch Wasserstoffperoxid 3

Schema 1-4: Reaktion des Superoxid-Ions mit Wasserstoffperoxid zum Hydroxylradikal 3

Schema 1-5: Katalysierter Abbau von Wasserstoffperoxid durch Metall-Ionen, Fenton Reaktion 4

Schema 1-6: Reaktionsmechanismus zur Herstellung von Peroxycarbonsäuren 5

Schema 1-7: Hydrolyse von Polyacrylamid 27

Schema 1-8: Hydrolyse von Polyvinylacetat 27

Schema 1-9: Aminolyse von Polymethylenlactid mit Allylamin 28

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Wirkungsvergleich von Peressigsäure und Wasserstoffperoxid 6

Tabelle 1-2: Bestandteile von Reinigungsmitteln 12

Tabelle 1-3: Übersicht der Wirkungsspektren der derzeit gängigen Desinfektionsmittelgruppen 15

Tabelle 3-1: Formulierungen der Produkte AAT 1 und AAT 2 31

Tabelle 3-2: Gravimetrische Ergebnisse des Oxidationstests an V2A Stahl, V4A Stahl und Aluminium 32

Tabelle 3-3: Gravimetrische Ergebnisse des Oxidationstests an Messing, verzinktem Eisen und Normalstahl 34

Tabelle 3-4: Prozentuale Gewichtsänderung von Dichtungsringen aus EPDM nach 1 und 3 Monaten 37

Tabelle 3-5: Prozentuale Gewichtsänderung von Dichtungsringen aus FKM nach 1 und 3 Monaten 40

Tabelle 3-6: Prozentuale Gewichtsänderung von Dichtungsringen aus NBR nach 1 und 3 Monaten 43

Tabelle 3-7: Prozentuale Gewichtsänderung von Dichtungsringen aus Silikon nach 1 und 3 Monaten 45

Tabelle 3-8: Ergebnisse der Untersuchung des Kalklösevermögens verschiedener Percarbonsäure-basierte Produkte und ihrer Bestandteile 57

Tabelle 3-9: Prozentuale Gewichtsreduktion Milch-basierter Anschmutzungen 60

Tabelle 3-10: Versuchsreihe 1 (Melkanlagenhygiene), variierende Anteile Wasserstoffperoxid, Lagerung 24 h bei RT 62

Tabelle 3-11: Versuchsreihe 1 (Melkanlagenhygiene), Formulierungen 1.1.1 bis 1.1.3 ohne Octansäure, Titrationsergebnisse nach 24 h 63

Tabelle 3-12: Versuchsreihe 1 (Melkanlagenhygiene), Formulierungen 1.2.1 bis 1.2.3 mit Octansäure, Titrationsergebnisse nach 24 h 63

Tabelle 3-13: Versuchsreihe 2 ohne Octansäure (Melkanlagenhygiene), Titrationsergebnisse nach 24 h, 7 d und 12 d, Lagerung bei RT und 40 °C 65

Tabelle 3-14: Versuchsreihe 2 mit Octansäure (Melkanlagenhygiene), Titrationsergebnisse nach 24 h, 7 d und 12 d, Lagerung bei RT und 40 °C 66

Tabelle 3-15: Formulierungen der Versuchsreihe 3 (Melkanlagenhygiene) 68

Tabelle 3-16: Versuchesreihe 3 (Melkanlagenhygiene), Titrationsergebnisse nach 3 d, 4 d, 5 d, 6 d und 7 d, Lagerung bei RT und 60 °C 69

Tabelle 3-17: HPLC-Analyse der Formulierung 1.2.3 (Melkanlagenhygiene) 70

Tabelle 3-18: Formulierung 1.2.3 (Melkanlagenhygiene), Ergebnisse der Untersuchung der Entfernbarkeit Milch-basierter Anschmutzungen 71

Tabelle 3-19: Bakterizide Wirkung der Formulierung 1.2.3 (Melkanlagenhygiene) 74

Tabelle 3-20: Formulierungen der Versuchsreihe 1 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung) 75

Tabelle 3-21: Formulierungen der Versuchsreihe 2 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung) 76

Tabelle 3-22: Formulierungen der Versuchsreihe 3 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung) 77

Tabelle 3-23: Versuchsreihe 3 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse nach 7 Tagen 78

Tabelle 3-24: Formulierungen der Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung) 80

Tabelle 3-25: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse der Formulierung 4.1.1 nach 24 h, 4 d, 5 d und 6 d, Lagerung bei RT, 40 °C und 60 °C 81

Tabelle 3-26: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse der Formulierung 4.2.1 nach 24 h, 4 d, 5 d und 6 d, Lagerung bei RT, 40 °C und 60 °C 82

Tabelle 3-27: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse der Formulierung 4.2.2 nach 24 h, 4 d, 5 d und 6 d, Lagerung bei RT, 40 °C und 60 °C 83

Tabelle 3-28: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Titrationsergebnisse der Formulierung 4.2.3 nach 24 h, 4 d, 5 d und 6 d, Lagerung bei RT, 40 °C und 60 °C 84

Tabelle 3-29: Versuchsreihe 4 (kalte, aseptische Flaschenabfüllung), Ergebnisse der HPLC-Analyse 86

Tabelle 3-30: Ergebnisse der Bestimmung der Oberflächenspannung und der Ausspülbarkeit von Formulierung 4.2.1 89

Tabelle 3-31: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung auf PET 92

Tabelle 3-32: Bakterizide Wirkung auf Bacillus atrophaeus ATCC 9372 94

Tabelle 3-33: Bakterizide Wirkung auf Bacillus cereus N1009 94

Literaturverzeichnis

1. E. Thomas, T. Aune, *Infection and Immunity,* **1978**, *20*, 456-463.
2. I. Fridovich, *American Journal of Science,* **1978**, *20*1, 875-879.
3. I. Fridovich, *American Journal of Science,* **1975**, *63*, 54-60.
4. A. Voetman, J. Loos, D. Roos, *Blood*, **1980**, *55*, 741.
5. K. Naguib, L. Hussein, *Milchwissenschaft*, **1972**, *27*, 758-762.
6. A. L. Rosensweig, *The Lancet*, **1978**, *311* (8070), 944.
7. N. Mentel, J. Schmidt, *Acta Virologica*., **1973**, *17*, 351-354.
8. R. T. Toledo, F.E. Escher, J.C. Axers, *Journal of Applied Microbiology*, **1973**, *26*, 618-622.
9. W. C. Schumb, C.N. Satterfield, R.L. Wentworth, in *Hydrogen Peroxide*. **1955**, Van Nostrand Reinhold: New York.
10. Rutala, W.A., M.F. Gergen, and D.J. Weber,*Infection Control & Hospital Epidemiology*, **1993**, *14*, 390-394.
11. S. S. Block, *Proceedings of the 3rd Conference on Progress in Chemical Disinfection,* **1986**, 1-28.
12. P. C. Freer, F.G. Novy, *Journal aof the American Chemical Society*, **1902**, *27*, 161-163.
13. J. F. d'Ans, W. Frey, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1912**, *45*, 1845-1853.
14. F. P. Greenspan, D.G. MacKellar, *Food Technology Journal*, **1951**, *5*, 95-97.
15. P. H. Lowings, *Journal of Applied Microbiology*, **1956**, *4*, 84-88.
16. P. C. Trexler, L.I. Reynolds, *Journal of Applied Microbiology*, **1957**, *5* (6), 406-412.
17. Kline, L.B.H., R.N., *American Journal of Clinical Pathology*, **1960**, *33*, 30-33.
18. M. Sprössig, H. Mücke, *Pharmazie*, **1967**, *22*, 517.
19. W. Grosse-Böwing, H. Mrozek, H. J. Schluesser, B. Tinnefeld, P. Voegele, US Patent 4.051.058, **1977**.
20. B. R. Cords, *The 23rd Convention Institute of Brewing*. **1996**, Sydney.
21. P. Setlow, B. Setlow, *Applied and Environmental Microbiology*, **1993**, *59*, 3418-3423.

22. S. Shin, E. G. Calavisi, T. C. Beaman, H. S. Pankratz, P. Gerhardt, R. E. Marquis, *Applied and Environmental Microbiology*, **1994**, *60*, 3192-3197.

23. Y.-S. Maillard, T. S. Beggs, M. J. Day, R. A. Hudson, A. D. Russel, *Journal of Applied Bacteriology*, **1996**, *80*, 540-544.

24. S. S. Block, *Peroxygen Compounds*, in *Disinfection, Sterilization ad Preservation*,. **2001**, Lea & Febiger: Philadelphia.

25. K. Keyer, A. Stroheimer-Gort, J. Imlay, *Journal of Bacteriology*, **1995**, *177*.

26. M. C. G. Baldry, J. A. L. Fraser, *Disinfection with peroxides*, in *Industrial Biocides*, **1998**, Wiley: New York.

27. P. A. Clapp, M. J. Davies, P. A. French, *Free Radical Research*, **1994**, *21*, 147-167.

28. G. McDonnel, A. D. Russel, *Journal of Clinical Microbiology*, **1999**, *12*.

29. U. Kleiner, *Reinigung und Desinfektion in Lebensmittelbetrieben - Ein Grunderfordernis des allgemeinen Hygienegebotes*. in *39. Arbeitstagung des Arbeitsgebietes Lebensmittelhygiene der Deutschen Veterinärmedizinischen Gesellschaft e.V.,* 1**998**, Garmisch-Partenkirchen.

30. M. H. Eide, J. P. Homleid, B. Mattson, *Lebensmittel-Wissenschaft- und -Technologie*, **2003**, *36*, 303-314.

31. H. Gibson, J. H. Taylor, K. E. Hall. J. T. Holah, *Journal of Applied Microbiology*, **1999**, *87*, 41-48.

32. U. Schmidt, L. Leistner., *Reinigung und Desinfektion in der Fleischwirtschaft*, in *Desinfektion in der Tierhaltung, Fleisch- und Milchwirtschaft*, **1981**, Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart, 326-406.

33. H. Edelmeyer, *Fleischwirtschaft*, **1983**, *63*, 1016-1030.

34. R. A. N. Chmielewski, J.F. Frank, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **2003**, *2*, 22-32.

35. P. J. Bremer, S. Fillerey, A.J. Mc Quillan, *International Journal of Food Microbiology*, **2006**, *106*, 254-265.

36. G. Wildbrett, *Reinigung und Desinfektion in der Lebensmittelindustrie*, 2. Auflage. **2006**, Hamburg: Behr's Verlag, 40-56.

37. K. H. Wallhäuser, *Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Konservierung, Keimidentifizierung, Betriebshygiene*. 5. Auflage. **1995**, Stuttgart: Georg Thieme Verlag.

38. J. Mayer, *Reinigung und Desinfektion und Umweltschutz*, in *Praxisleitfaden Reinigung und Desinfektion*, **2004**, Behr's Verlag: Hamburg, 125-132.

39. G. Reuter, *Fleischwirtschaft*, **1994**, *74*, 808-813.

40. R. Böhm, *Grundlagen der Reinigung und Desinfektion* in Reinigung und Desinfektion in der Nutztierhaltung und Veredelungswirtschaft, 2. Auflage, **2002**, Stuttgart: Enke Verlag.

41. N. G. Marriott, *Grundlagen der Lebensmittelhygiene*, **1992**, Hamburg: Behr's Verlag.

42. W. Thiel, *Fleischwirtschaft*, **1980**, *60*, 1871-1875.

43. G. Reuter, *Zentralblatt der Bakteriologie und Hygiene*, **1986**, *186*, 1-22.

44. C. Ernst, Optimierung von Desinfektionsverfahren in Verpflegungs- und Betreuungseinrichtungen der Bundeswehr im Hinblick auf die Bacillus cereus-Belastung von Oberflächen und Lebensmitteln Thesis, Veterinärmedizinische Dissertation der Freien Universität Berlin, **2003**

45. P. Winter, P., Prüfung der Effektivität eines CIP-Systems für die Reinigung und Desinfektion des Innenraums einer Tiefziehverpackungsmaschine Thesis, Tierärztliche Fakultät, Ludwig-Maximilian-Universität München, 2009

46. W. Pfanneberg, K. M. Zrenner, *Hygiene-Leitlinien für handwerkliche Metzgereien, Frischfleischabteilungen, landwirtschaftliche Direktvermarktung*, **1993**, Leipzig: Fachbuchverlag Dr. Pfanneberg & Co.

47. J. T. Holah, J. H. Taylor, D. J. Dawson, K. E. Hall, *Journal of Applied Microbiology Symposium Supplement*, **2002**.

48. G. A. de Queiroz, D. F. Day, *Journal of Applied Microbiology*, **2007**, *103*, 794-802.

49. V. C. Salustiano, N. J. de Andrade, S. C. C. Brandao, W. Moreira junior, G. P. Nacife, *Journal of Food Safety*, **2004**, *24*, 159-167.

50. H. Mrozek, *Desinfektionsmittel*, in *Reinigung und Desinfektion in der Lebensmittelindustrie*, **2006**, Behr's Verlag: Hamburg. p. 56-72.

51. S. G. Parkar, S. H. Flint, J. D. Brooks,. *Journal of Applied Microbiology*, **2004**, *96*, 110-116.

52. A. Laufenberg, *31. Arbeitstagung des Arbeitsgebietes Lebensmittelhygiene der Deuschen Veterinärmedizinischen Gesellschaft e.V.* **1990**, Garmisch-Partenkirchen.

53. M. R. Bird, M. Bartlett, *Food and Bioproducts Processing*, **1995**, *73C*, 63-70.

54. P. J. Fryer, G. K. Christian, W. Liu, *International Journal of Dairy Technology*, **2006**, *59*, 76-84.

55. T. Müller-Kirschbaum, *A Brand like a Friend,* **2004**.

56. P. Bergen, *Basiswissen Krankenhaushygiene*, **2006**, Hannover, Schlütersche Verlagsgesellschaft.

57. J. Gerstein, R. Orth, J. Baumgart, *Fleischwirtschaft*, **1993**, *73*, 740-744.

58. A. Stolle, *Schlachten und Vermarkten*, **1980**, *80*, 103-107.

59. P. Teufel, *Fleischwirtschaft*, **1984**, *64*, 675-681.

60. E. A. Plett, E.A., *Cleaning of fouled surfaces*, in *Fouling and cleaning in food processing*, **1985**, University of Madison, Wisconsin.

61. T. Gallot-Lavallee, M. Lalande, G. Corrieu, *Journal of Food Process Engineering*, **1984**, *7*, 123-142.

62. K. Y. Kim, J.F. Frank, *Journal of Food Protection*, **1995**, *58*, 24-28.

63. S. Hoy, *Rundschau für Fleischhygiene und Lebensmittelüberwachung*, **1996**, *48*, 195-198.

64. E. A. Zottola, K.C. Sasahara, *International Journal of Food Microbiology*, **1994**, *23*, 125-148.

65. L. V. Poulsen,. *Lebensmittel-Wissenschaft- und -Technologie*, **1999**, *32*, 321-326.

66. F. Havas, *Fleischwirtschaft*, **1995**, *75*, 272-274.

67. D. G. Dunsmore, A. Twomey, W. G. Wittlestone, H. W. Morgan, *Journal of Food Protection*, **1981**, *44*, 220-240.

68. M. Dresch, G. Daufin, B. Chaufer, *Seperation and Purification Technology*, **2001**, *22-23*, 181-191.

69. A. J. v. Asselt, G. v. Houweligen, M. C. te Giffel,. *Food and Bioproducts Processing*, **2002**, *80*, 276-280.

70. M. T. Madigan, J. M. Martinko, J. Parker, *Brock Mikrobiologie*, Vol. 9, **2000**, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg. 1775.

71. S. Koltzenburg, M. Maskos, M. O. Nuyken, *Polymere; Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, **2014**, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.

72. B. Tieke, *Makromolekulare Chemie - Eine Einführung*, 3. Auflage, **2014**, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG.

73. D. Braun, H. Chedron, H. Ritter, *Praktikum der makromolekularen Stoffe: Grundlagen, Synthesen, Modifizierungen, Charakterisierungen*, **1999**, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.

74. J. Brittner, H. Ritter, *Marcomolecules*, **2015**.