



Getränkeproduktion

ProMinent®

Vermeidung von Chlorat bei der Getränkeherstellung

Chlorat ist ein gesundheitsschädliches Nebenprodukt, das bei der Wasserdesinfektion entstehen kann und in diesem Zusammenhang bei der Getränkeherstellung kontrolliert werden muss. Es ist wichtig, sich mit den Ursachen, den rechtlichen Rahmenbedingungen, Empfehlungen, Eintragsquellen und gesundheitlichen Auswirkungen von Chlorat auseinanderzusetzen, um wirksame Präventionsmöglichkeiten und Strategien zur Vermeidung von Chlorat-Expositionen zu entwickeln. In diesem Fachartikel werden diese Themen unter dem Aspekt „Sicheres und chloratarmes Betreiben von Desinfektionsanlagen im Bestand und bei einer bevorstehenden Investition“ beleuchtet.

Ursachen und Entstehungsmöglichkeiten von Chlorat

In der Prozess- und Trinkwasseraufbereitung werden häufig hochreaktive Chemikalien wie Chlordioxid, Chlorgas oder Chlorbleichlauge eingesetzt, um eine mikrobiologisch einwandfreie Qualität zu erreichen. Diese chlorbasierten Desinfektionsverfahren haben ihre Berechtigung und leisten einen aktiven Beitrag zum Produkt-, Gesundheits- und Verbraucherschutz. Hierbei können jedoch unerwünschte Nebenprodukte wie Chlorat (ClO_3^-) entstehen. Chlorate sind Salze der Chlorsäure und entstehen z. B. bei der Herstellung von Chlorbleichlauge oder beim Transport und der Lagerung von Natriumhypochlorit $\text{NaClO}^{[1]}$. Angeliefertes Natriumhypochlorit darf gemäß DIN EN 901 max. 5,4 % an Natriumchlorat bezogen auf den freien Chloranteil besitzen.

Werden 1 Liter Natriumchlorit NaClO_2 7,5 % (w/v) Reinheit nach DIN EN 938^[2] und 1 Liter Salzsäure HCl 9,0 % (w/v) Reinheit nach DIN EN 939^[3] zusammengebracht, entstehen ca. 43 g Chlordioxid ClO_2 .

Gemäß diesem Herstellverfahren ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Das entstandene Chlordioxid ClO_2 unterliegt jedoch einem Zerfall und es entstehen die Nebenprodukte Chlorit ClO_2^- , Chlorat ClO_3^- , und Chlorid Cl^- .

Beträgt die Umsatzrate im Chlorit-Salzsäure-Verfahren 80 %, sinkt diese im Chlorit-Schwefelsäure-Verfahren auf 50 %, wenn die Salzsäure durch Schwefelsäure substituiert wird.





Chlordioxidanlagen, die mit Schwefelsäure betrieben werden, liefern extrem chloridarmes Chlordioxid und finden deshalb ihre Anwendungen in sensitiven Edelstahlumgebungen wie Tunnelpasteure, Autoklaven und Kühlkreisläufen. Als Nachteil ist hier jedoch die hohe Chloratbildung zu erwähnen.

Als Nebenreaktion tritt in Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts immer die Hydrolyse des Chlordioxid auf, welche eine Disproportionierung von zwei Chlordioxid-Molekülen in Chlorit und Chlorat ist, wobei das gebildete Chlorit durch das saure Milieu direkt wieder in das Chlordioxid umgewandelt wird, sodass nur das stabilere Chlorat als Nebenprodukt in Lösung vorhanden bleibt.



Bei der Bewertung der Desinfektionsnebenprodukte spielt die Ausbeute des Chlordioxidgenerators eine entscheidende Rolle. Es kann davon ausgegangen werden, dass alles, was zur theoretischen Ausbeute von 100 % fehlt, folglich als Chlorat vorliegt, da das Hydrolyseprodukt Chlorit im sauren Milieu direkt wieder zu Chlordioxid reagiert und nur das Chlorat als Nebenprodukt in Lösung vorhanden bleibt. Bei einer Ausbeute von 80 % werden mit jedem mg/l Chlordioxid gleichzeitig, aber unerwünscht auch 0,22 mg/l Chlorat dosiert. Steigt die Ausbeute auf 95 % sinkt die Chloratbelastung auf den fast vierfach geringeren Wert von 0,06 mg/l.

Bei der Chlorelektrolyse „DULCOLYSE“ wird aus einer gesättigten Kochsalzlösung und nachfolgender Verdünnung mit entwässertem Wasser mittels Spannung in einer Membranzelle Chlorgas und nach weiterem Zumischen von Wasser Hypochlorige Säure HOCl erzeugt. Die niedrige Konzentration an Hypochloriger Säure und der Verzicht von lagerfähigen Chlorlösungen führt zu sehr niedrigen Chlorid- und Chloratkonzentrationen. Es können Chlorlösungen mit einem Gehalt von nur 0,7 % Chlorat bezogen auf den Aktivchlorgehalt erzeugt werden. Mit jedem mg an Aktivchlor pro Liter werden in diesem Fall nur 0,007 mg Chlorat dosiert^[4]. Im Gegenzug sind auch offene (nicht-membrangeteilte) Chlorelektrolyseprodukte am Markt erhältlich. Der Vollständigkeit halber wird erwähnt, dass auch Membranelektrolyseverfahren existieren, die abweichend zum obigen Verfahren aus Chlorgas und Natronlauge Chlorbleichlauge produzieren.

Vergleich von Chloratentstehung bei unterschiedlichen Herstellverfahren von Desinfektionsmitteln

	Chlorit-Salzsäureverfahren	Chlorit-Salzsäureverfahren	Elektrolyse – DULCOLYSE
Effizienz	80 %	95 %	
Desinfektionsmittel	Chlordioxid	Chlordioxid	Hypochlorige Säure
Dosagekonzentration	1 mg/l ClO ₂	1 mg/l ClO ₂	1 mg/l Aktivchlor
△ Chlorat	0,22 mg/l	0,06 mg/l	0,007 mg/l

Tabelle 1



Rechtliche Rahmenbedingungen für Mineral-, Quell- und Tafelwasser – und Trinkwasser

Die rechtlichen Vorgaben für die Chloratkonzentration in Trinkwasser variieren je nach Land und Region. In Europa sind die Grenzwerte für Chlorat im Trinkwasser von der Europäischen Lebensmittelsicherheitsbehörde (EFSA) und der Weltgesundheitsorganisation (WHO) festgelegt. Die Höchstwerte für Chlorat in Trinkwasser wurden in Deutschland erstmalig im Dezember 2017 der WHO-Empfehlung folgend vom Umweltbundesamt UBA mit der 19. Änderung der Bekanntmachung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß §11 der Trinkwasserverordnung mit 0,07 / 0,2 / 0,7 mg/l festgeschrieben^[5, 6]. Um neben dem Gesundheitsschutz zugleich auch einen effektiven Verbraucherschutz betreiben zu können wurden Forderungen laut, den Höchstwert für Chlorat direkt in der Trinkwasserverordnung zu verankern, um den zuständigen Behörden eine effektivere Überwachung zu ermöglichen. Die Trinkwasserverordnung von 2023 sieht nun folgende Höchstwerte an Chlorat und Behandlungsmethoden vor^[7].

Höchstwerte für Chlorat nach der Trinkwasserverordnung vom 20. Juni 2023

Höchstwert Chlorat	Anwendung	Eingesetzte Desinfektionsmittel	
70 µg/l	für die dauerhafte Dosierung	Chlordioxid	Natrium- und Calciumhypochlorit
200 µg/l	für die zeitweise Dosierung	Chlordioxid	Natrium- und Calciumhypochlorit
700 µg/l	zur Gefahrenabwehr		Natrium- und Calciumhypochlorit

Tabelle 2

Durch die Änderung und Neustrukturierung der Trinkwasserverordnung wird die Liste gemäß § 11 TrinkwV nun zur Liste gemäß § 20 TrinkwV.

Für Mineral- und Quellwasser hat der Gesetzgeber EU-weit keine Desinfektion bei der Produktherstellung zugelassen, um einen hohen Qualitätsanspruch sicherzustellen. Mineral- und Quellwässer müssen von Natur aus durch ihr unterirdisches Vorkommen den mikrobiologischen Anforderungen entsprechen. Gemäß der Mineral- und Tafelwasserverordnung muss ferner sichergestellt werden, dass bei der Herstellung und Abfüllung keine Verunreinigungen in das Produkt gelangen. Chlorat sollte deshalb in Mineral- und Quellwasser eigentlich nicht vorfindbar sein. Im Gegensatz dazu gelten bei Tafelwasser hinsichtlich von Chlorat ähnliche Vorschriften wie bei Trinkwasser. Für Tafelwasser ist eine begrenzte Chloratkonzentration daher zulässig^[8].

Potenzielle Eintragsquellen von Chlorat im Getränkeherstellungsprozess

Eintragsquellen von Chlorat im Getränkeherstellungsprozess können vielfältig sein. Dazu zählen die Qualität der eingesetzten Rohstoffe, das verwendete Wasser, die Reinigungsmittel und Desinfektionsmittel, die während des Produktionsprozesses verwendet werden. Es ist wichtig, diese Quellen zu identifizieren und zu bewerten, um das Risiko einer Chlorat-Kontamination zu minimieren^[9].

Chlorat-basierte Herbizide sind in der EU beim Anbau von Getreide seit 2010 verboten, in vielen anderen



Ländern aber zulässig. Bei Braugetreide, das außerhalb der EU angebaut wurde, können chlorat-basierte Herbizide daher potenzielle Eintragsquellen im Bierherstellungsprozess darstellen^[10].

Getränkeproduzenten, die ihr Eingangswasser mit chlorhaltigen Substanzen behandeln und aus diesem Wasser Getränke herstellen, sind gut beraten die Chloratkonzentration zu überwachen. Die chlorhaltigen Substanzen sind während der Wasseraufbereitung durch eine Aktivkohlebehandlung einfach zu entfernen. Aktivkohle kann jedoch in seiner adsorbierenden Eigenschaft kein Chlorat aus dem Prozesswasser entfernen. Der Vorteil, dass Chlordioxid im Brauwasser keine Chlorphenole im fertigen Bier bildet und zu keiner geschmacklichen Beeinträchtigung führt, ist hinlänglich bekannt und gut erforscht^[11, 12]. Zum Zeitpunkt dieser Veröffentlichungen stand das Desinfektionsnebenprodukt Chlorat nicht im Fokus und es gab seinerzeit keinen Grenzwert.

Gesundheitliche Relevanz von Chlorat durch die Getränkeaufnahme

Chlorat kann gesundheitliche Auswirkungen haben, wenn es über die Aufnahme von mit Chlorat kontaminierten Getränken in den Körper gelangt. Chronische Exposition gegenüber hohen Chloratkonzentrationen kann die Schilddrüsenfunktion beeinträchtigen und die Jodaufnahme stören. Deshalb ist es wichtig, die Kontamination von Getränken mit Chlorat zu vermeiden. Eine einmalige Aufnahme von Chlorat (akute Exposition) wirkt sich nicht nennenswert auf die Hemmung der Jodaufnahme der Schilddrüse aus. Demgegenüber kann aber eine höhere Chloratkonzentration zu einer Schädigung der roten Blutkörperchen führen^[13].

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit EFSA hat für Chlorat eine tolerable tägliche Aufnahmemenge (TDI) von 0,003 mg/kg Körpergewicht abgeleitet^[14]. Für eine durchschnittliche Person mit 70 kg Körpergewicht ergibt sich somit eine tolerable täglich Aufnahme von 0,21 mg. Diese tolerable tägliche Höchstmenge wäre durch das Trinken von circa einem Liter Wasser fast erreicht, wenn dieses Wasser eine Chloratkonzentration mit dem Höchstwert von 200 µg/l beinhalten würde, vgl. Tabelle 2.

Präventionsmöglichkeiten und Strategien zur Vermeidung von Chlorat-Expositionen

Um Chlorat in Getränken zu vermeiden, können Getränkehersteller verschiedene Maßnahmen ergreifen:

a) Auswahl hochwertiger Rohstoffe

Die Qualität von Braugetreide hat einen erheblichen Einfluss auf die Chlorat-Konzentration im Endprodukt. Daher sollten nur hochwertige und geprüfte Rohstoffe sicherer und bekannter Herkunft verwendet werden.

b) Überwachung der Wasserqualität

Eine regelmäßige Überwachung der Wasserqualität im Eingangswasser sowie vor und nach der Wasseraufbereitung ist essenziell, um einen Eintrag von Chlorat über das Produktwasser zu minimieren. Das Augenmerk des Anlagenbetreibers muss hier auf die Effizienz des Chlordioxidgenerators gerichtet sein. Immer dann, wenn das Reaktionsgleichgewicht nicht zu 100 % auf der Seite des Chlordioxids liegt, steigt das Risiko einer zunehmenden Chloratbelastung. Für den Anlagenbetreiber ergibt sich mit einer größeren Effizienz des Chlordioxidgenerators eine niedrigere Chloratbelastung. Für den Teilstrom „Produktwasser“ in der Wasseraufbereitung bieten sich die Verfahren der



Chlorelektrolyse an, da diese nur sehr geringe Mengen an Chlorat erzeugen. Eine Kausalität zur Chlorelektrolyse ergibt sich aus dem Minimierungsgebot gemäß §19 Absatz 6 der neuen Trinkwasserverordnung^[7], gemäß der nur unvermeidbare Reste – nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik – an Aufbereitungsmitteln und deren Reaktionsprodukte im Trinkwasser verbleiben dürfen.

c) Betreiben geeigneter Desinfektionsmittelanlagen

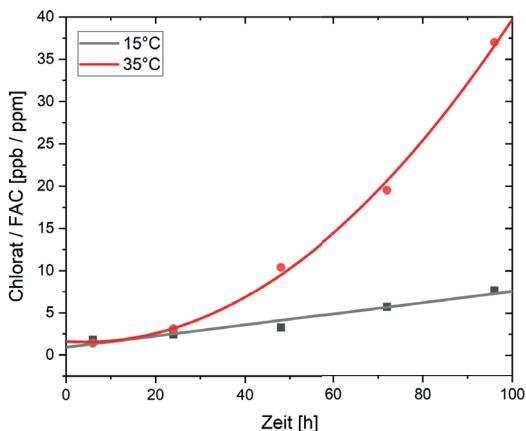
Getränkehersteller können das Potential zur Senkung von Chlorat ausschöpfen, indem sie bei Chlorelektrolyseanlagen

- auf eine niedrige Konzentration an FAC – free activated chlorine / hypochlorige Säure achten
- einen kleinen schwarzgefärbbten Bevorratungstank betreiben
- eine Bevorratung von FAC an Nichtproduktionstagen ausschließen
- das Wochenendprogramm aktivieren und auf ein Freispülen zu Produktionswochenbeginn achten

d) Bei der Verwendung von Natriumhypochloritlösungen im Bereich der Flächen- und Gefäßdesinfektion, sowie Natriumchlorit zur Chlordioxiderzeugung bei der Desinfektion von Tanks, Leitungen und in der Flaschenreinigungsmaschine, sollte der Betreiber zur Minimierung der Chloratbildung folgendes beachten

- Zeitlich kurze Bevorratungsdauer von Natriumhypochlorit und Chlordioxid im Produktionsprozess
- Keine Bevorratung von Chlordioxid an Nicht-Produktionstagen (Wochenendregelung entwickeln)
- Lagerbedingungen frostfrei, möglichst kühl und lichtgeschützt
- Verwendung chemisch beständiger Werkstoffe für Bereitung, Lagerung und Dosierung
- partikuläre Verunreinigungen aus dem Behälter fernhalten
- vor jeder Neubefüllung den Behälter möglichst komplett entleeren
- Kontakt der Lösung mit Säuren ausschließen

Eine anschauliche Untersuchung zum Zerfall von Chlor und zur Bildung von Chlorat in Natriumhypochloridlösungen findet sich in [15, 16]. Mit der Lagerzeit steigt die Chloratkonzentration im Desinfektionsmittel in Abhängigkeit der Temperatur an, vgl. Abbildung 1.



Aus der Grafik ist ersichtlich, dass eine Bevorratung kleiner als 24 h sein sollte.

Abbildung 1: Chloratbildung in Abhängigkeit von Temperatur und Lagerzeit in einer 400 ppm FAC Lösung.



Fazit

Zusammenfassend ist die Minimierung von Chlorat bei der Getränkeherstellung von zwei Akteuren maßgeblich beeinflussbar. Dies ist einerseits die verwendete Technik des Desinfektionsverfahrens und andererseits das Verhalten des Anlagenbetreibers. Durch die Berücksichtigung der Ursachen, rechtlichen Rahmenbedingungen, Empfehlungen, Eintragsquellen und Gesundheitsaspekte von Chlorat sowie die Umsetzung geeigneter Präventionsmaßnahmen können Getränkeproduzenten sicherstellen, dass ihre Produkte den höchsten Qualitätsstandards entsprechen und für die Verbraucher unbedenklich sind.

Bei Neu- und Ersatzinvestitionen zur Desinfektion von Produktwasser kann durch die Gegenüberstellung verschiedener Herstellverfahren und deren Anlageneffizienz die Chloratkonzentration vorab ermittelt werden. Dominierend für die Investition sind das Minimierungsgebot^[7] sowie das ALARA-Prinzip, (**as low as reasonably achievable** - so niedrig wie vernünftigerweise erreichbar) welches sich aus der Guten Herstellpraxis ergibt^[17]. Die maximal erlaubte Chloratkonzentration kann im Kaufvertrag und als Abnahmekriterium definiert werden. Hierbei ist die Analysenmethode DIN EN ISO 10304-4 gemäß aktuellem Stand der Technik zu verwenden^[18].

Bei bestehenden Chlordioxidanlagen kann durch die Ermittlung der Effizienz des Chlordioxidgenerators das Optimierungspotential zur Senkung der Chloratkonzentration bestimmt werden. Ferner hat der Anlagenbetreiber einen relevanten Einfluss auf die Minimierung des Chlorates, in dem er die oben erwähnten Prozessoptimierungen berücksichtigt und betrieblich umsetzt. Chlordioxid-Anlagen, die ausschließlich zur Rohr-, Tank- oder Flaschendesinfektion hergenommen werden, spielen bezüglich der Chloratanreicherung im fertigen Getränk eine untergeordnete Rolle, da die Verschleppung irrelevant ist, um eine relevante Anreicherung von Chlorat im Getränk zu erreichen. Wird die Chlordioxidanlage jedoch auch zur Produktwasserdesinfektion eingesetzt, entstehen relevante Chloratexpositionen. Eine alternative Anlagentechnik wäre bei der Produktwasserdesinfektion, wie erwähnt, die Chlorelektrolyse.

Der Zeitpunkt einer durchzuführenden Chloratanalyse sollte immer nach dem Worstcase Prinzip ermittelt werden. Ideal ist hier der Produktionswochenbeginn, wenn die Desinfektionsanlage über das Wochenende nicht produziert hat und gerade in Betrieb geht. Hier ist wegen der Standzeit über das Wochenende mit den höchsten Chloratkonzentrationen zu rechnen.



Quellennachweis

- [1] Birmelin, M.; **Anreicherung von Chlorat in Lebensmitteln vermeiden** <https://prozesstechnik.industrie.de/food/lebensmittel sicherheit-food/anreicherung-von-chlorat-in-lebensmitteln-vermeiden/> (abgerufen am 01.08.2023)
- [2] **DIN EN 938**
Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - **Natriumchlorit**; Beuth Verlag, Ausgabe 2016-09
- [3] **DIN EN 939**
Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - **Salzsäure**; Beuth Verlag, Ausgabe 2016-09
- [4] Rothe, M.; **Chlorat bei der Wasseraufbereitung** Brauwelt 45, 2018, pp. 1335-1337
- [5] Scherer, T.; **Desinfektion in der Wasseraufbereitung** Brauwelt 23, 2020, pp. 611-614
- [6] Breitling-Utzmann, C.; **Chlorat in Trinkwasser – Ein Update mit neuen Höchstwerten** [https://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=0&Thema_ID=2&ID=2714&Pdf=No&lang=DE](https://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=0& Thema_ID=2&ID=2714&Pdf=No&lang=DE) (abgerufen am 02.08.2023)
- [7] **Zweite Verordnung zur Novellierung der Trinkwasser verordnung** vom 20. Juni 2023
Bundesgesetzblatt Nr. 159/2003, pp. 1-65
- [8] **Chlorat in Mineral-, Quell- und Tafelwasser – Untersuchungsergebnisse 2018**
Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittel- sicherheit
https://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/warengruppen/wc_59_trinkwasser/ue_2018_trinkwasser_chlorat.htm (abgerufen am 16.08.2023)
- [9] Masoura, M: **Chlorate in water – Regulations, health risks and the future**
Campden BRI – Presentation 16. Mai 2023, F&B Meeting Staffordshire UK
- [10] Nationale Berichterstattung
„**Pflanzenschutzmittlerückstände in Lebensmitteln“**
Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittel- sicherheit vom 15. Jan. 2022
- [11] Glas, K; **Einfluß von Chlordioxid bei der Bierherstellung** Brauwelt 27, 2007, pp. 720-722
- [12] Kunzmann, C; **Chlordioxid und Chlorit in der Brauerei** Brauwelt 21, 2007, pp. 551-554
- [13] **Fragen und Antworten zu Chlorat in Lebensmitteln**
Bundesinstitut für Risikobewertung
<https://www.bfr.bund.de/cm/343/fragen-und-antworten-zu-chlorat-in-lebensmitteln.pdf> (abgerufen am 16.08.2023)
- [14] **Chlorat in Lebensmitteln: Risiken für öffentliche Gesundheit**
EFSA – Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
<https://www.efsa.europa.eu/de/press/news/150624a> (abgerufen am 16.08.2023)
- [15] **DVGW - Desinfektion im Rahmen der zentralen Trinkwasseraufbereitung**
<https://www.dvgw.de/themen/wasser/wasserwerk-und-aufbereitung/desinfektionsmittel#:~:text=Ebenso%20deutlich%20wurde%20aber%2C%20dass,von%20Chlorat%20unbedingt%20zu%20vermeiden> (abgerufen am 16.08.2023)
- [16] Nicolay, M; **Minimierung des Eintrages von Chlorat in das Trinkwasser bei der Desinfektion mit Chlordioxid** gfw-Wasser / Abwasser 10, 2020, pp 69-77
- [17] **Verordnung (EU) 2020/749** - Höchstgehalte an Rückständen von Chlorat in oder auf bestimmten Erzeugnissen vom 4. Juni 2020.
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R0749&from=EN> (abgerufen am 16.08.2023)
- [18] **ISO 10304-4:2022** - Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination