



Diskussionspapier zum Einsatz von Elektrolytwasser auf Bio Suisse-Betrieben

Bernhard Speiser, Raphaël Rossier und Regula Bickel

27. 03. 2015

Beschreibung des Verfahrens

«Elektrolytwasser» wird auch als «aktiviertes Wasser» oder «elektro-aktiviertes Wasser» bezeichnet. Es handelt sich dabei um Lösungen, welche unter Einsatz von elektrischem Strom aus Wasser erzeugt werden, und desinfizierende Wirkung haben. Der Begriff «Elektrolytwasser» ist ein Oberbegriff und umfasst Lösungen, welche mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden und unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften haben. Die wichtigste Unterscheidung betrifft saures und basisches (resp. oxidierendes und reduzierendes) Elektrolytwasser. Synonyme für «saures Elektrolytwasser» sind: «oxidierendes Elektrolytwasser»; «acid oxidizing water» (AOW); «acidic electrolyzed water» (AEW); «electrolyzed oxidizing water» (EOW); «electronically prepared chlorine water» (EPCW); «electrolyzed strong acid aqueous solution» (ASAAS) und diverse ähnliche Ausdrücke (Al-Haq et al., 2005). Synonyme für «basisches Elektrolytwasser» sind «reduzierendes Elektrolytwasser»; «basic electrolyzed water» (BEW); «electrolyzed reducing water» (ERW). Daneben gibt es auch noch neutrales Elektrolytwasser.

Verwendete Apparate

Elektrolytwasser wird in speziellen Generatoren erzeugt. Diese bestehen aus einer Kammer, welche mit Wasser gefüllt wird, welchem Kochsalz (Natriumchlorid) beigemischt wird. Die Kammer ist meist durch eine Membran in zwei Kompartimente aufgeteilt, welche je eine Elektrode enthalten, durch die Gleichstrom fließt. Beim Betrieb wandern Chlorid- und Hydroxidionen zur Anode («Pluspol»), wo sie zu Sauerstoffgas, Chlorgas, Hypochlorit, hypochloriger Säure und Salzsäure umgewandelt werden. Die Lösung aus diesem Kompartiment wird als «saures Elektrolytwasser» bezeichnet (der pH-Wert liegt meist bei 2 – 3; (Tirpanalan *et al.*, 2011)). Die Wasserstoff- und Natriumionen wandern hingegen zur Kathode («Minuspol»), wo sie zu Wasserstoffgas und Natriumhydroxid umgewandelt werden. Diese Lösung wird als «basisches Elektrolytwasser» bezeichnet (der pH-Wert liegt meist bei 11 – 13; (Tirpanalan *et al.*, 2011)) (Al-Haq et al., 2005; Huang et al., 2008; Gunarathna et al., 2014). Das saure Elektrolytwasser wird schon lange zur Desinfektion eingesetzt, speziell in der Lebensmittelindustrie Japans. Das basische Elektrolytwasser wirkt schmutz- und fettlösend (Huang et al., 2008; Gunarathna et al., 2014). Es gibt Generatoren verschiedener Bauart. Die Elektroden können aus verschiedenen Materialien bestehen, wie

EXCELLENCE FOR SUSTAINABILITY

Das FiBL hat Standorte in der Schweiz, Deutschland und Österreich
FiBL offices located in Switzerland, Germany and Austria
FiBL est basé en Suisse, Allemagne et Autriche

FiBL Schweiz / Suisse
Ackerstrasse 113, Postf. 219
5070 Frick, Schweiz
Tel. +41 (0)62 865 72 72
info.suisse@fibl.org, www.fibl.org

z.B. Diamant oder Platin. Die Steuerung kann den Stromverbrauch, die Produktionsleistung oder die Chlorkonzentration konstant halten. Dadurch erhält das Elektrolytwasser unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften. Eine Variante sind Geräte ohne Membran, welche neutrales Elektrolytwasser erzeugen.

Verwendete Salze

Heute wird die Elektrolyse durchwegs mit Kochsalz (Natriumchlorid) durchgeführt. Einerseits ist Kochsalz sehr billig und ungiftig, und andererseits ist es für die Bildung von Hypochlorit notwendig, welches wesentlich an der Desinfektionswirkung beteiligt ist. Die vorliegende Beurteilung geht deshalb von der Verwendung von Kochsalz aus.

Theoretisch wäre es möglich, die Elektrolyse mit einem anderen Salz als einem Chlorid durchzuführen. In diesem Fall würde die vorliegende Beurteilung nicht mehr zutreffen, weil das bei Bio Suisse unerwünschte Hypochlorit nicht entstehen würde. Allerdings ist davon auszugehen, dass stattdessen andere Verbindungen von ähnlicher Reaktivität gebildet würden und es müsste genauer geprüft werden, ob diese Substanzen für den Biolandbau zulässig sind. Da potentiell sehr viele verschiedene Salze in Frage kommen, kann eine solche Beurteilung erst vorgenommen werden, wenn ein konkreter Antrag für die Verwendung eines bestimmten Salzes vorliegt.

Wirkungsmechanismus

Elektrolytwasser enthält mehrere Komponenten, welche an der desinfizierenden Wirkung beteiligt sind:

- freies Chlor
- tiefer pH-Wert (im Fall des sauren Elektrolytwassers, welches am meisten eingesetzt wird)
- «freie Radikale» (=hoch reaktive Moleküle mit ungepaarten Elektronen, wie z.B. $\text{Cl}\bullet$ und $\text{OH}\bullet$; nicht zu verwechseln mit den Ionen Cl^- und OH^-)

Die Rolle dieser drei Komponenten ist nicht restlos geklärt, und scheint je nach Einzelfall unterschiedlich zu sein (Al-Haq et al., 2005; Huang et al., 2008; Gunarathna et al., 2014). In wässrigen Lösungen herrscht ein Gleichgewicht zwischen hypochloriger Säure (HOCl) und Hypochlorit (OCI⁻). Unter sauren Bedingungen überwiegt die hypochlorige Säure, welche eine stärkere Desinfektionswirkung hat als Hypochlorit (Tirpanalan et al., 2011). Einzelne Hersteller erwähnen auch das Vorhandensein weiterer reaktiver Substanzen wie Peroxodisulfat, Peroxocarbonat und Ozon. Es liegt auf der Hand, dass auch solche Substanzen zum Teil für die Desinfektionswirkung verantwortlich sein können.

Elektrolytwasser kann als Spezialfall der Anwendung von Natriumhypochlorit (Javelwasser) angesehen werden (Huang et al., 2008). Auch bei der Herstellung von Natriumhypochlorit findet eine Elektrolyse statt. Die wichtigsten Besonderheiten von Elektrolytwasser sind: (1) Die Wirkung des Chlors wird durch den tiefen pH-Wert unterstützt; (2) es ist preiswerter; (3) es wird durch den Endverbraucher am Ort der Anwendung produziert, und unterliegt deshalb nicht der gleichen Gesetzgebung; (4) aus dem gleichen Grund kann sich das nach dem Einsatz noch unverbrauchte freie Chlor wieder mit Natriumionen zu Kochsalz verbinden. Der Abbaukreislauf ist damit weitgehend geschlossen, was beim industriell hergestellten Natriumhypochlorit nicht der Fall ist.

Die Desinfektionswirkung des freien Chlors beruht darauf, dass es stark oxidierend ist. Dies stört verschiedene lebenswichtige Vorgänge in den Zellen und tötet Mikroorganismen

dadurch ab. Dabei entstehen allerdings auch sogenannte Desinfektionsnebenprodukte (disinfection by-products; DBPs, auch chlorination by-products; CBPs). Typisches Desinfektionsgut enthält verschiedenste Schmutzpartikel und Mikroorganismen, welche aus unterschiedlichsten chemischen Substanzen bestehen. Entsprechend sind heute über 600 DBPs bekannt (Catto et al., 2012). Diese werden meist in Klassen zusammengefasst. Die bekanntesten Klassen sind die «trihalomethanes» (THMs) und die «haloacetic acids» (HAAs). Wie viele DBPs entstehen, hängt unter Anderem vom Verschmutzungsgrad des Desinfektionsgutes ab. Speziell bei der Desinfektion von Ställen oder Gewächshäusern würden vermutlich hohe Mengen an DBPs entstehen. Entstehung und Toxikologie von DBPs wurden bisher fast ausschliesslich im Zusammenhang mit der Anwendung von Chlorgas und/oder Natriumhypochlorit untersucht, da diese global bei weitem überwiegen. Da Elektrolytwasser freies Chlor enthält, ist die Problematik die gleiche wie für Natriumhypochlorit.

Anwendungsbereiche, Nutzen

Elektrolytwasser enthält meist 20 – 60 mg/kg freies Chlor (Tirpanalan et al., 2011) und wird im Allgemeinen unverdünnt angewendet. Es hat eine Wirkung gegen verschiedene Mikroorganismen, und kann deshalb sehr breit eingesetzt werden. Als Anwendungsbereiche werden genannt: Medizin und Zahnmedizin, Pflanzenbau (Gewächshäuser, Bewässerungen, Pilzzuchten, Anwendungen auf Pflanzen, Saatgutdesinfektion, Keimreduktion bei Früchten vor der Einlagerung), Tierhaltung (Tränken, Stalldesinfektion) und Lebensmittelverarbeitung (Maschinen, Werkzeuge, geschnittenes Gemüse, Milchverarbeitung, Fleisch, Fisch und Meeresfrüchte) (Al-Haq et al., 2005; Huang et al., 2008).

Für alle Anwendungsbereiche von Elektrolytwasser gibt es Alternativen. Der Nutzen von Elektrolytwasser im Vergleich zu Natriumhypochlorit liegt darin, dass es direkt vor der Anwendung frisch zubereitet wird. Weiterer Nutzen liegt allenfalls im günstigeren Umweltverhalten, in der geringeren Gefährlichkeit für den Anwender oder im Preis, welcher gemäss Al-Haq et al. (2005) deutlich tiefer ist als für Natriumhypochlorit.

Rechtlicher Status

Da Elektrolytwasser ein Desinfektionsmittel ist, fällt es unter die Biozidverordnung.

Umwelt

Die aktiven Komponenten von Elektrolytwasser sind nicht lange stabil. Ein Grossteil des freien Chlors verbindet sich wieder mit Natrium zu Kochsalz, was aus Sicht der Umwelt sehr günstig beurteilt werden kann. Je nach Gerätetyp kann an der Anode Chlorgas entstehen (Hati et al., 2012). Unter den DBPs gibt es diverse Substanzen, welche Risiken für die Umwelt beinhalten können. In Anbetracht der gebildeten Mengen steht dieser Aspekt jedoch für uns nicht im Vordergrund.

Menschliche Gesundheit

Elektrolytwasser selbst ist für Anwender kaum gefährlich (vergleichbar mit anwendungsfertigen Lösungen anderer Desinfektionsmittel; (Hati et al., 2012)). Allenfalls an der Anode entstehendes Chlorgas muss zum Schutz des Anwenders abgesaugt werden (Huang et al., 2008). Einige DBPs sind krebserregend oder genotoxisch (COC, 2008). Wir gehen jedoch

davon aus, dass bei den gebildeten Mengen und der kurzen Expositionszeit nur ein geringes Risiko für den Anwender besteht.

Produktequalität

Eine gute Desinfektion von Anlagen, Geräten und/oder Lebensmitteln kann für die mikrobielle Sicherheit entscheidend sein, insbesondere bei verarbeiteten Produkten. Allerdings muss dazu nicht unbedingt Elektrolytwasser eingesetzt werden, da verschiedene Alternativen (inkl. Natriumhypochlorit) bestehen (siehe Kapitel Nutzen).

Die meisten Studien schliessen negative Einflüsse von Elektrolytwasser auf die Produktqualität aus. Ausnahme ist die Anwendung bei Salat, wo teilweise Verfärbungen aber keine nennenswerten Geschmacksveränderungen beobachtet wurden (Tirpanalan et al., 2011).

Vor kurzem wurde eine Methode zur Analyse von Chlorat entwickelt. Bei über 1000 untersuchten pflanzlichen Lebensmitteln (diverse Früchte, Gemüse und Getreideprodukte) wurde Chlorat in 24.5 % der Proben gefunden (Kaufmann-Horlacher et al., 2014). Bei biologischen Lebensmitteln (Probenumfang knapp 200) war der Anteil mit 25.9 % ähnlich wie in der gesamten Stichprobe. Bei all diesen Nachweisen lagen die Rückstände mindestens bei 0.01 mg/kg, und überschritten damit den Höchstwert der EU. Die Ursachen für diese Chloratrückstände sind noch kaum bekannt. Klar ist jedoch, dass Chlorat bei der Anwendung von Hypochlorit entstehen kann, und Elektrolytwasser wird als mögliche Eintragsquelle ausdrücklich genannt (Kaufmann-Horlacher et al., 2014).

Traditionen, Gesetze und Richtlinien

Die Anwendung von Elektrolytwasser ist neu, und im Biolandbau in Europa bisher nicht geregelt. Als Präzedenzfall kann das chemisch ähnliche Natriumhypochlorit (Javelwasser) dienen. Dieses ist zwar gemäss der schweizerischen und der europäischen Bioverordnung zugelassen. Bio Suisse lehnt jedoch den Einsatz aller chlorabspaltenden Verbindungen, und damit auch von Natriumhypochlorit, ab. In den USA ist Elektrolytwasser derzeit nicht zugelassen (McEvoy, 2014).

Schlussfolgerungen

Die Wirkung von Elektrolytwasser beruht zu einem grossen Teil auf dem darin enthaltenen freien Chlor. Derzeit sind chlorabspaltende Verbindungen in Desinfektionsmitteln der Schweizer Betriebsmittelliste nicht zugelassen¹, was sowohl Natriumhypochlorit als auch Elektrolytwasser ausschliesst.

Aus Sicht der geschlossenen Stoffkreisläufe und des Anwenderschutzes ist Elektrolytwasser etwas günstiger zu beurteilen als Natriumhypochlorit, während aus Sicht der Desinfektionsnebenprodukte (DBPs) beide Verfahren ähnlich zu beurteilen sind.

Seit die Problematik der Chloratrückstände bekannt ist, muss der Einsatz von freiem Chlor noch kritischer beurteilt werden als bisher. Wir empfehlen deshalb, das bestehende Verbot aller chlorabspaltenden Verbindungen beizubehalten, und keine Ausnahme für Elektrolytwasser zu schaffen.

¹ siehe «Zulassung von Reinigungs-, Desinfektions- und Hygienemitteln in der FiBL-Hilfsstoffliste», Feb. 2007. www.betriebsmittelliste.ch/fileadmin/documents/de/hifu/kriterien_zulassung_rd_de.pdf.

Literatur

- Al-Haq, M.I., Sugiyama, J., Isobe, S., 2005. Applications of electrolyzed water in agriculture & food industries. *Food Sci Technol Res* 11, 135-150.
- Catto, C., Simard, S., Charest-Tardif, G., Rodriguez, M., Tardif, R., 2012. Occurrence and spatial and temporal variations of disinfection by-products in the water and air of two indoor swimming pools. *Int J Environ Res Public Health* 9, 2562-2586.
- COC, 2008. Second statement on chlorinated drinking water and cancer. Committee on Carcinogenicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment. COC/08/S1 - May 2008.
- Gunarathna, N.M., Mancl, K., Kaletunç, G., 2014. Elektrochemikal disinfection in the fresh-cut produce industry. The Ohio State University. College of Food, Agricultural, and Environmental Sciences. AEX-322-14.
- Hati, S., Mandal, S., Minz, P., Vij, S., Khetra, Y., Singh, B., Yadav, D., 2012. Electrolyzed oxidized water (EOW): Non-thermal approach for decontamination of food borne microorganisms in food industry. *Food and Nutrition Sciences* 3, 760-768.
- Huang, Y.R., Hung, Y.C., Hsu, S.Y., Huang, Y.W., Hwang, D.F., 2008. Application of electrolyzed water in the food industry. *Food Control* 19, 329-345.
- Kaufmann-Horlacher, I., Scherbaum, E., Stroher-Kolberg, D., Wildgrube, C., 2014. Chlorate residues in plant-based food: origin unknown. *cvua Stuttgart*. www.cvuas.de, 11.03.2014.
- McEvoy, M.V., 2014. Policy Memorandum 14-3, Electrolyzed Water. United States Department of Agriculture, Washington, DC.
- Tirpanalan, Ö., Zunabovic, M., Domig, K.J., Kneifel, W., 2011. Mini review: Antimicrobial strategies in the production of fresh-cut lettuce products. In: Méndez-Vilas, A. (Ed.), *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances 1*. Formatex Research Center, Badajoz, Spain, pp. 176-188.