

Positionspapier zum Einsatz von Elektrolytwasser gemäß Kriterien der European Input List

Harald Brugger (DIE UMWELTBERATUNG), Ursula Kretzschmar, Lena Guhrke, Bernhard Speiser (FiBL)

29. 9. 2021

Ausgangslage und Ziel des Positionspapiers

Die Aufnahmekriterien der Europäischen Betriebsmittelliste für Produkte zur Reinigung und Desinfektion schließen den Einsatz von Natriumhypochlorit aus (EIL, 2021). Als Alternative zum direkten Einsatz von Natriumhypochlorit kommt Elektrolytwasser vermehrt zum Einsatz. Dieses Positionspapier untersucht, basierend auf den gesetzlichen Grundlagen und wissenschaftlichen Erkenntnissen, ob Elektrolytwasser die *Kriterien der European Input List* erfüllt und als Alternative zu Natriumhypochlorit gelistet werden kann. Es untersucht dagegen *nicht*, ob Elektrolytwasser gemäß der Öko-Gesetzgebung der EU oder der Schweiz zulässig ist. Bereiche, die nicht der EU-Öko-Verordnung unterliegen (z.B. Desinfektion von Trinkwasser) sind von dieser Beurteilung nicht betroffen.

Rechtlicher Status und Richtlinien

Da Elektrolytwasser ein Desinfektionsmittel ist, fällt es unter die Biozid-Verordnung (EU) Nr. 528/2012. Aktivchlor, das durch Elektrolyse aus Natriumchlorid erzeugt wird, ist laut Biozid-Verordnung als Vor-Ort erzeugter Wirkstoff zugelassen. Dies für die folgenden Anwendungen:

- menschliche Hygiene (Produktart 1)
- Desinfektionsmittel und Algenbekämpfungsmittel, die nicht für eine direkte Anwendung bei Menschen und Tieren bestimmt sind (Produktart 2)
- Hygiene im Veterinärbereich (Produktart 3)
- Lebens- und Futtermittelbereich (Produktart 4)
- Trinkwasser (Produktart 5)

Elektrolytwasser, das als gebrauchsfertige Lösung auf dem Markt angeboten wird, ist laut Biozid-Verordnung als «Aktivchlor, freigesetzt aus Hypochlorsäure» für die Produktarten 1-5 zugelassen¹.

Die Anwendung von Elektrolytwasser ist in der EG-Öko-Gesetzgebung bislang nicht explizit geregelt – im Gegensatz zu Natriumhypochlorit wird es in Anhang VII der

¹ <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/biocidal-active-substances/-/disas/substance/100.029.053>, abgerufen am 20.09.2021

Öko-Verordnung (EG) Nr. 889/2008 nicht erwähnt. Nach Auffassung der Expert Group for Technical Advice on Organic Production (EGTOP) ist die Nutzung von Elektrolytwasser der von Natriumhypochlorit ähnlich. Elektrolytwasser darf damit für alle Anwendungen, für die Natriumhypochlorit zugelassen ist, eingesetzt werden (EGTOP, 2016). Ob es Änderungen nach der Öko-Verordnung (EU) 2018/848 geben wird, ist bislang offen. Manche Bio-Verbände, z.B. Demeter International, Demeter Schweiz, Demeter Deutschland und Bio Suisse schränken den Einsatz von Natriumhypochlorit ein. In den USA ist Elektrolytwasser nach dem NOP-Standard (National Organic Program) mittlerweile zur Desinfektion und Entkeimung in der ökologischen Produktion zugelassen (McEvoy, 2015). Im IFOAM Standard für ökologische Produktion und Verarbeitung (Version 2014) wird Elektrolytwasser nicht erwähnt.

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 u.a. «reduzierendes Elektrolytwasser»; «basic electrolyzed water» (BEW); «electrolyzed reducing water» (ERW). Daneben gibt es auch noch neutrales Elektrolytwasser: «neutral electrolysed water» (NEW) und schwach saures Elektrolytwasser: «slightly acidic electrolysed water» (SAEW) und «weakly acidic electrolysed water» (WAEW).

Verwendete Apparate und Salze

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 im sauren bis neutralen Bereich (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; (Gunarathna et al., 2014; Tirpanalan et al., 2011; Huang et al., 2008; Al-Haq et al., 2005). Das saure Elektrolytwasser wird schon lange zur Desinfektion eingesetzt, speziell in der Lebensmittelindustrie Japans. Das basische Elektrolytwasser wirkt schmutz- und fettlösend (Gunarathna et al., 2014; Huang et al., 2008). Es gibt Generatoren verschiedener Bauart. Die Elektroden können aus verschiedenen Materialien bestehen, wie 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. Mit aktuellen Verfahren kann die Chlorausgasung vermieden werden.

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.

Wirkungsmechanismus

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

- aktives (freies) Chlor
- ein saurer bis neutraler pH-Wert
- «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^-)

In wässrigen Lösungen herrscht ein Gleichgewicht zwischen hypochloriger Säure (HOCl) und Hypochlorit (OCl^-). Unter sauren Bedingungen überwiegt die hypochlorige Säure, welche eine stärkere Desinfektionswirkung hat als Hypochlorit (Tirpanalan et al., 2011). Damit ist sie im sauren und pH-neutralen Bereich die vorherrschende Form von aktivem Chlor. Im Gegensatz zum Hypochlorit-Ion kann die nichtgeladene hypochlorige Säure Zellwände und Hüllen durchdringen (Yan et al., 2021).

Die wichtigsten Besonderheiten von Elektrolytwasser sind:

- Die Wirkung des Chlors wird durch den tieferen pH-Wert unterstützt;
- es ist preiswerter;
- es wird durch den Endverbraucher am Ort der Anwendung produziert;
- es hat ein breites Wirkungsspektrum (bakterizid, levurozid, fungizid, viruzid und sporozid) (Headd und Bradford, 2016).

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.

Anwendungsbereiche

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.

In der Landwirtschaft wird es unter anderem verwendet als Desinfektionsmittel für Kuhzitzen und als Desinfektionsmittel für Stallgebäude in Sprühform in einer Konzentration von 200 – 300 mg/l aktives Chlor. Es wird auch für Klauenbäder eingesetzt (35 mg/l aktives Chlor) (BPC, 2020a). Weiteres wird es verwendet zur Tränkwasser-Desinfektion in geringerer Konzentration (5 mg/l aktives Chlor) (BPC, 2020b).

Als weitere Anwendungsbereiche werden genannt: Pflanzenbau (Gewächshäuser, Bewässerungen, Pilzzuchten, Anwendungen auf Pflanzen, Saatgutdesinfektion, Keimreduktion bei Früchten vor der Einlagerung), Lebensmittelverarbeitung (Maschinen, Werkzeuge, geschnittenes Gemüse, Milchverarbeitung, Fleisch, Fisch und Meeresfrüchte) und Medizin und Zahnmedizin (Huang et al., 2008; Al-Haq et al., 2005).

Desinfektionsnebenprodukte

Da Elektrolytwasser freies Chlor enthält, besteht die Problematik der Bildung von Desinfektionsnebenprodukten.

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. Es gibt Studien die zeigen, dass experimentell weniger DBPs (z.B. Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Bromoform) bei Anwendung von Elektrolytwasser oder Chlordioxid zur Desinfektion in Trinkwasser im Vergleich zur traditionellen Chlorierung entstehen (Clayton et.al, 2019). Speziell bei der Desinfektion von Ställen oder Gewächshäusern würden vermutlich höhere Mengen an DBPs entstehen.

Auch Chlorat kann bei der Anwendung von Hypochlorit entstehen und Elektrolytwasser wird als mögliche Eintragsquelle ausdrücklich genannt (Kaufmann-Horlacher et al., 2014).

In den Berichten des Biocidal Products Comitee (BPC) der ECHA (Europäische Chemikalienagentur) zu der Zulassung laut Biozid-Verordnung für «Active chlorine generated from sodium chloride by electrolysis» gibt eine Einschätzung des Risikos der Bildung von Chlorat-Verbindungen. Eine Risikobewertung für die ernährungsbedingte Exposition gegenüber Chlorat als stabilen Metaboliten von Hypochlorit basiert auf

einem von der EFSA vereinbarten MRL-Wert (Maximum Residue Limits) von 0,01 mg/kg Chlorat. Expositionsabschätzungen würden zum Beispiel zu Chloratkonzentrationen in tierischen Lebensmitteln führen, die an der Grenze zu den von der EFSA unterstützten MRL liegen (BPC, 2020b). Das «EFSA-Panel on Contaminants» ermittelte in der Lebensmittelkette ein potenzielles Problem im Zusammenhang mit der Exposition von Säuglingen und Kleinkindern gegenüber Chlorat über die Nahrung und das Trinkwasser. Die Kommission prüft im Rahmen der Rechtsvorschriften über Trinkwasser und/oder Lebensmittelhygiene Ansätze für den Umgang mit Chloratrückständen in Lebensmitteln. Dieses Panel legt nahe, dass Chlorat die Homöostase der Schilddrüsen-Hormone stören kann (BPC, 2020a).

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 günstig beurteilt werden kann. Aktives Chlor ist hochreaktiv. Es reagiert schnell mit organischen Stoffen im Kanal, Kläranlage, Oberflächenwasser und Boden. Die Verbindungen werden in der Folge in allen Kompartimenten rasch abgebaut. Bei der Gesamtrisikobewertung der ECHA, wird kein unannehmbares Risiko identifiziert. Allerdings entstehen Desinfektionsnebenprodukte durch den Einsatz von aktivem Chlor (BPC, 2020a). Unter diesen DBPs gibt es diverse Substanzen (z.B. Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Bromoform), welche Risiken für die Umwelt beinhalten können.

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). Die Einschätzung der ECHA geht davon aus, dass bei den gebildeten Mengen und der kurzen Expositionszeit nur ein geringes Risiko für den Anwender besteht. Eine besondere Gefahr liegt jedoch in der Bildung möglicher Chloratrückstände, welche die Homöostase der Schilddrüsen-Hormone stören kann (BPC, 2020a).

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ziel war es, den Einsatz von Elektrolytwassers basierend auf den Kriterien der European Input List für die Reinigung und Desinfektion neu zu bewerten. Bei der Neubewertung wurden folgende Kriterien berücksichtigt: rechtlicher Status, Umwelt, menschliche Gesundheit, Anwendungen, Desinfektionsnebenprodukte. Die Beurteilung hat Folgendes ergeben:

1. Die Anwendung von Elektrolytwasser ist in der EG-Öko-Gesetzgebung bislang nicht explizit geregelt. Für alle Anwendungen, für die Natriumhypochlorit zugelassen ist, kann analog Elektrolytwasser eingesetzt werden.
2. Die Wirkung von Elektrolytwasser beruht zu einem grossen Teil auf dem darin enthaltenen freien Chlor. Aufgrund des geringeren Gehalts an Aktivchlor entstehen im Vergleich zur Anwendung von Natriumhypochlorit beim Einsatz von Elektrolytwasser weniger Desinfektionsnebenprodukte als bei der Desinfektion von Trinkwasser (z.B. Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan, Bromoform, Chlorat).
3. Aus Sicht der Umwelt wird das Verfahren günstig beurteilt. Einige Desinfektionsnebenprodukte wie Chlorat und andere sind jedoch kritisch in Bezug auf die Gesundheit zu beurteilen und es besteht ein Risiko von Rückständen von Desinfektionsnebenprodukte auf Lebensmitteln.
4. Unter Berücksichtigung der bisher bekannten Aspekte zu Umwelt und menschliche Gesundheit und unter Anwendung des Vorsorgeprinzipes ist abschließend festzuhalten, dass Elektrolytwasser die Vorgaben der Kriterien der *European Input List* nicht erfüllt und daher die Produkte/Technologie nicht in die Betriebsmittel-liste aufgenommen werden können.

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.
- BPC, 2020a: Biocidal Products Committee (BPC) Opinion on the application for approval of the active substance: Active chlorine generated from sodium chloride by electrolysis Product type: 3; ECHA/BPC/252/2020. Adopted 16 June 2020; <https://echa.europa.eu/documents/10162/5e385255-5773-c2d2-d77b-ee1ee6e610a4>
- BPC, 2020b: Biocidal Products Committee (BPC) Opinion on the application for approval of the active substance: Active chlorine generated from sodium chloride by electrolysis Product type: 5; ECHA/BPC/254/2020. Adopted 16 June 2020; <https://echa.europa.eu/documents/10162/37a1054c-b8de-53b1-d544-f429c487c138>
- 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.
- Clayton, G. E., Thorn, R. M. S., Reynolds, D. M., 2019: Comparison of Trihalomethane Formation Using Chlorine-Based Disinfectants Within a Model System; Applications Within Point-of-Use Drinking Water Treatment. *Front. Environ. Sci.* 7:35. doi: 10.3389/fenvs.2019.00

- 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.
- EGTOP, 2016: Expert Group for Technical Advice on Organic Production – Final Report on Cleaning and Disinfection. European Commission - Agriculture and Rural Development. Final version on 11 January 2016.
- EIL, 2021: Products for cleaning, disinfection and hygiene. Basic admission criteria for the European Input List, Version 5, 23 June 2021. https://www.inputs.eu/fileadmin/bml-eu/documents/EU-IL_disinfectants_June_2021.pdf
- Gunarathna, N.M., Mancl, K., Kaletunç, G., 2014. Electrochemical 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.
- Headd, B., Bradford, S.A., 2016: Use of aerobic spores as a surrogate for cryptosporidium oocysts in drinking water supplies. *Water Res* 90, 185-202.
- 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., 2015. Policy Memorandum 15-4, 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.
- Yan P., Daliri E.B., Oh D., 2021. New Clinical Applications of Electrolyzed Water: A Review. *Microorganisms* 9, 136, 1-19.