



ZELLCHEMING

VEREIN DER ZELLSTOFF- UND PAPIER-
CHEMIKER UND -INGENIEURE

Fachausschuss Chemische Additive (CHAD)
Fachunterausschuss Mikrobiologie (FUA MB)
(Obmann: Dr. P. Schwarzentruher)

1. Einleitung

Mikroorganismen (Bakterien, Hefen und Pilze) sind für eine Vielzahl von Problemen in der Papierfabrikation verantwortlich:

- Biofilme,
- Geruch,
- Verderb von Rohstoffen und Additiven,
- Beeinträchtigung des Maschinenlaufs,
- Verminderung der Produktqualität,
- Mikrobiologisch induzierte Korrosion,
- Verkürzung der Standzeit der Anlage.

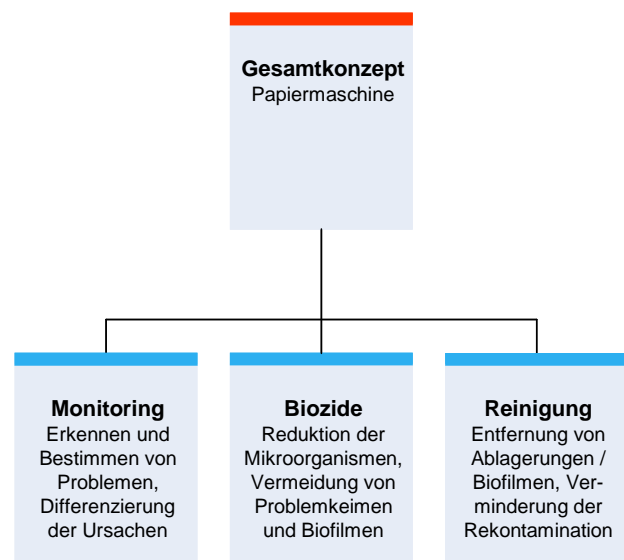
Mikroorganismen werden erst dann bemerkt, wenn sie negative Auswirkungen herbeigeführt haben. Andererseits werden viele Schwierigkeiten automatisch mit Mikroorganismen in Verbindung gebracht, auch wenn kein Zusammenhang besteht. Daher ist es sinnvoll Mikroorganismen und die resultierenden Auswirkungen zu erkennen, Gegenmaßnahmen einzuleiten und die Stabilität im Produktionsprozess über den Produktionszyklus zu gewährleisten.

Viele Ansätze haben zum Ziel, Mikroorganismen im Wachstum zu behindern oder abzutöten. Dabei ist die Bekämpfung mit Bioziden und anderen antibakteriell ausgerichteten Strategien in den Vordergrund getreten. Diese Mittel werden zur Prävention gegen Mikroorganismen eingesetzt und als alleinige Problemlösungen betrachtet. Die Erfahrung zeigt aber, dass das Problem vielschichtiger ist.

Zum einen sind Reinigungen an der Papiermaschine und in der Peripherie zwingend notwendig, da sie mikrobiologisch bedingte Probleme vermindern und eine sehr schnelle Wiederbesiedlung mit Mikroorganismen verzögern. Zum anderen ist ein Monitoring unerlässlich, denn erst wenn das Problem erkannt wird, können Gegenmaßnahmen eingeleitet werden. Nicht alle Probleme, die an einer

Papiermaschine auftreten sind mikrobiologisch bedingt und werden über das Monitoring gezielt erfasst und ausgewertet.

Daher sind in diesem Merkblatt alle drei sich gegenseitig beeinflussenden Themenbereiche angesprochen und die Zusammenhänge verdeutlicht. Einzelne Teilaspekte können unabhängig voneinander betrachtet werden. Nur ein ganzheitliches Verständnis der Zusammenhänge sichert langfristig den Erfolg.



2. Monitoring

Unter dem Begriff Monitoring wird in diesem Zusammenhang im Bereich der Papierproduktion die Erfassung des mikrobiologischen Zustands eines Systems verstanden. Es dient der Festlegung, Überwachung und Optimierung allgemeiner Hygienemaßnahmen und sollte als Instrument zur Vorbeugung mikrobiell verursachter Schäden betrachtet werden.

2.1 Material

Die zu überwachenden Materialien sind vielfältig und in folgende Hauptgruppen unterteilt:

- Frischwasser
- Prozesswasser (Siebwasser, Kreislaufwasser)
- Stoffsysteme (Ausschuss, Dickstoff)
- Dispersionen (Pigmentslurries, Streichfarben, Füllstoffe, Stärkeslurries)
- Emulsionen (Retentionsmittel, Verdicker, Entschäumer)

2.2 Methoden

2.2.1 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung richtet sich nach der Art des zu untersuchenden Materials und nach der gewählten Methode. Allgemein ist zu beachten, dass Mikroorganismen bevorzugt an Oberflächen siedeln und Feststoffe daher in die Betrachtung mit einzubeziehen sind.

2.2.2 Methodenauflistung

Siehe Tabelle 1.

2.2.3 Frequenz von Monitoringmaßnahmen

Die Häufigkeit von Monitoringmaßnahmen sollte im Rahmen eines Planes festgelegt werden. Zu berücksichtigen sind Sensibilität des zu prüfenden Materials und die Anforderungen, die an den Prozessablauf und das Produkt gestellt werden. Ggf. kann die Prüffrequenz in Zusammenarbeit mit dem Biozidlieferanten abgestimmt werden.

2.2.4 Wirtschaftliche Aspekte

Eine quantitative Kosten/Nutzenanalyse des Monitorings *versus* Auswirkungen ist schwierig und hängt vom Einzelfall ab. Allgemein gilt die Aussage, dass die durch mikrobielle Aktivität bedingten Schäden den Aufwand von Monitoringmaßnahmen häufig bei weitem übersteigen. Dies gilt nicht nur für das betrachtete Material selbst sondern auch für das Endprodukt und die Produktionsanlagen.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Methoden im Bereich Monitoring

Methoden	Aussage / Anwendung	Vorteile	Nachteile	Ausbildung / Erfahrung	Zeitaufwand (inkl. Auswertung)	Prüfmethoden (DIN, EN, ISO)
Aerobe Gesamtkeimzahl (GKZ)	Orientierende Beurteilung für eine mikrobiologische Belastung (aerob)	Einfache, schnelle Durchführung	Unspezifische Aussage, Zeitdauer	Gering	>2 Tage	-DIN 54379 (Apr 1992), -DIN EN ISO 6222 (Jul. 1999) -ISO 8784-1 (1987) -ISO 8199
Anaerobe Gesamtkeimzahl (GKZ)	Orientierende Beurteilung für eine mikrobiologische Belastung (anaerob)	Zusätzliche Aussage	Unspezifische Aussage, Zeitdauer und Aufwand	Erfahrung notwendig	>3 Tage	
Sulfatreduzierende Bakterien (SRB)	Nachweis einer Ursache von Geruch, Korrosion	Einfach	Zeitdauer	Gering	>3 Tage	-DIN EN 26461 Teil 2 (Apr. 1993) -ISO 6461-2
Hefen / Schimmelpilze*	Direkter Nachweis von Hefen und Schimmelpilzen	Zusätzliche Aussage	Schwierige Quantifizierung, Zeitdauer	Erfahrung notwendig	5 Tage	-DIN 54378 (Apr. 1993)
Katalase	Maß für mikrobielle Aktivität in Deinkingprozess oder Pigmentslurries	Schnell	Indirekt, allgemein	Gering	10-15 min	-Zellcheming Merkblatt V/27.10/98
Redoxpotenzial	Indikator für Verweilzeiten / Beurteilung für den Einsatz oxidierender Biozide / Aufnahme von Trends	Schnell, online möglich	Unspezifisch	Gering	5 min	-DIN 38404 Teil 6 -DEV C6
pH-Wert	Indikator für Verweilzeiten, hohe Belastung und anorganische Ablagerungen / Aufnahme von Trends	Schnell, online möglich	Unspezifisch	Gering	5 min	-DIN 53124 (Nov. 1988) -DIN 38404 Teil 5 -DEV C5 -ISO 6588 (1981 mod.)
Sauerstoffzehrung (O ₂ -Zehrung)	Indikator für hohe mikrobielle Belastung / Aufnahme von Trends	Schnell, online möglich	Unspezifisch	Gering	5 min	-DIN EN 25814 -ISO 5814 -DEV G22
Adenosintri-phosphatc (ATP)	Maß für Stoffwechselaktivität	Einfach, schnell	Störungsanfällig, nicht universell einsetzbar	Gering	5 min	
Gensonden	Spezifischer Nachweis oder Ausschluss bestimmter Mikroorganismen mittels Fluoreszenzmikroskopie	Hochspezifisch, schnell,	Hoher technischer Aufwand, kostenintensiv	(viel) Erfahrung notwendig	2 Stunden	
Mikroskopie	Orientierende Voruntersuchung (Morphologie)	Einfach, schnell, spezifisch	Hoher technischer Aufwand	Ausbildung und Erfahrung notwendig	Variabel, in der Regel schnell	Nach D.H. Eikelboom – H.J.J. van Buijsen
Biofilmmonitoring	Ablagerungskontrolle	Differenzierung kontinuierlicher und diskontinuierlicher Prozesse zur Vermeidung von Störfällen	Geräte nicht frei am Markt verfügbar, keine Normung	Direkte Erfahrung notwendig	Variabel, in der Regel mehrere Wochen	
Dehydrogenaseaktivität	Maß für mikrobielle Aktivität	Schnell	Indirekt, allgemein	Gering	>5 Stunden	
Geruchsmonitoring	Orientierende Voruntersuchung / Qualitätskontrolle	Schnelle und sensitive Wahrnehmung	Subjektiv	Viel Erfahrung notwendig	Variabel, in der Regel aber sehr schnell	

* treten im sauren Bereich auf

3. Reinigung

3.1 Notwendigkeit von Reinigungsmaßnahmen

Ablagerungen und Verschmutzungen beeinträchtigen sowohl die Produktivität der Anlage (fehlerfreier Maschinenlauf) als auch die Qualität des Endproduktes. Gute Betriebshygiene führt neben einer verbesserten Maschinenverfügbarkeit auch zu einer Verlängerung der Lebensdauer der Anlagen. Gereinigte Anlagen benötigen weniger Biozid.

3.2 Erscheinungsformen von Ablagerungen und Verschmutzungen

Grundsätzlich können Ablagerungen und Verschmutzungen chemischer, physikalischer oder biologischer Natur sein (z. B. Fällungsreaktionen, Lösungsverhalten aufgrund eines Temperaturgradienten, Ausscheidung von extrazellulären polymeren Substanzen). Sie treten allerdings meist in Mischform auf, wobei nicht immer leicht zwischen Primärablagerung und Folgeerscheinungen zu unterscheiden ist und welche Wechselwirkungen vorliegen. Die Analyse der Ablagerungen unterstützt zum einen die Entscheidungsfindung einer Reinigungsstrategie, kann zum anderen aber auch helfen, zukünftige Ablagerungen zu vermeiden.

3.3 Entfernung von Ablagerungen

Zur Reinigung von Ablagerungen wird eine Waschflotte (mit oder ohne Zusatz von Reinigungsmitteln) mit bestimmten Verfahren unter Einhaltung definierter Parameter aufgebracht. Je nach Ablagerung werden unterschiedliche Reinigungsmitteltypen eingesetzt:

- sauer (Mineralsäuren, organische Säuren, Tenside),
- alkalisch (Alkalien, Komplexbildner, Tenside),
- neutral (Tenside),
- organische Lösungsmittel.

Zur Unterstützung der Reinigung und zur Vermeidung von Ablagerungen werden auch Dispergiermittel eingesetzt.

Folgende Verfahren kommen mit oder ohne Chemikalienzusatz zur Anwendung:

- mechanische,
- Hochdruck,
- Niederdruck,
- Schaumreinigung,
- Zirkulation der Waschflotte,
- (dis)kontinuierlich durch Spritzrohr.

Einwirkdauer, Temperatur, pH-Wert und gewählte Reinigungschemikalien haben entscheidenden Einfluss auf den Erfolg der Reinigung. Für eine effiziente Reinigung sollten diese Parameter in Rücksprache mit dem Chemikalienlieferanten auf den Einzelfall angepasst werden.

Saure bzw. alkalische Reiniger verbrauchen sich z. T. während der Anwendung. Für eine hinreichende Reinigungswirkung ist die Kontrolle der Acidität oder Alkalität mit entsprechender Nachdosierung von Reinigungsmitteln sinnvoll. Hohe Temperaturen unterstützen im Allgemeinen die Reinigungswirkung

Eine Übersicht der Verfahren zur Entfernung von Ablagerungen ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2: Übersicht der Verfahren zur Entfernung von Ablagerungen

Ort	Ablagerungstyp	Verfahren	Reinigungsmittel	Bemerkungen
Stoff-System	Harzseifen	Alkalische Waschlote, anschließend mechanisch mit Hochdruck	Natronlauge und Tenside; evtl. als Schaumreiniger	pH-Wert muss über mehrere Stunden > 13 gehalten werden
Stoff-System	ASA	Saure Waschlote	Säure und organische Lösungsmittel	pH-Wert zwischen 2,5 und 3
Stoff-System	AKD	Alkalische Waschlote	Natronlauge / Kalilauge	Steigerung der Wirkung durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln
Stoff-System	Schleim	Mechanisch, anschließend alkalische Waschlote	Natronlauge und Tenside	pH-Wert sollte über längere Zeit >13 gehalten werden
Stoff-System	Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat	Saure Waschlote, Schaumreinigung	Phosphorsäure, Amidosulfonsäure	
Stoff-System	Calciumoxalat	Alkalische Waschlote	Alkalisch und Komplexbildner	
Stoff-System	Stickies	Waschlote	Aromatisches Lösungsmittel	
Stärke-Anlagen	(Retrogradierte) Stärke	Alkalische Waschlote, Schaumreinigung	Natronlauge und Tensid, evtl. Amylasen	
Stoff-System	Aluminiumoxid	Alkalische Waschlote, Schaumreinigung	Natronlauge	pH-Wert muss >10 sein
Lagertanks	Binderrückstände	Alkalische Schaumreinigung und mechanisch	Alkalischer Schaumreiniger	
Lagertanks	Pigment-sedimente	Mechanisch, Hochdruck		Chemikalien nicht zwingend erforderlich
Trockenzylinder	Harze	Organisches Lösungsmittel, evtl. auch alkalisch wässrig	Kaltreiniger, oder evtl. alkalischer Schaumreiniger	Hochsiedende Lösungsmittel verwenden, um ein Verdampfen zu verhindern

4. Antimikrobielle Behandlung

Biozide können als Monoprodukt (nur ein Wirkstoff) oder als Kombinationsprodukt (mehrere Wirkstoffe) zur Anwendung gelangen. Wirkungsspektren und Anwendungsmöglichkeit lassen sich damit erweitern. Die Wirkung von Bioziden kann durch Dispergatoren verbessert werden.

Biozide können in ihrer Wirksamkeit durch Systembedingungen beeinträchtigt werden: pH Wert (stark sauer, stark alkalisch), Systemtemperatur (unter 10 °C, über 50 °C), hohe CSB-Werte (> 5.000 mg/l), reduktive Systembedingungen und Restsulfid (bei oxidativ wirksamen Bioziden) und chemische Unverträglichkeiten.

Eine Beeinträchtigung des Papierherstellungsprozesses durch Biozide (Schaumprobleme, Verschiebung Farbort, Ausfällungen) ist möglich, und sollte vor dem Einsatz getestet werden. Wichtig ist eine genaue Abstimmung des Biozidsystems auf die individuellen Anforderungen der Problemstellungen der jeweiligen Papiermaschine und Stoff-Wasser-Kreisläufe.

Biozide können in Laborversuchen auf die Eignung für eine bestimmte Anwendung getestet werden. Die Testverfahren, meist mit klassischen mikrobiologischen Methoden durchgeführt, liefern wertvolle Hinweise für eine Biozidbehandlung in der Praxis.

In der Praxis muss der Biozideinsatz kontrolliert werden. Online Methoden bilden Systemveränderungen ab, klassische mikrobielle Nachweismethoden dienen der Erfassung des Keimstatus und der Problemkeime bei der Lagerung von Rohstoffen und Additiven.

Der Verkauf und Einsatz von Bioziden unterliegt bestimmten gesetzlichen Grundlagen und Auflagen: Biozidprodukterichtlinie, EWG Richtlinie 98/8/EG, REACH, 36. Empfehlung des BfR, Umweltzeichen (EU Flower, Nordic Swan, Blauer Engel), Umwelt und Sicherheitsaspekte.

Weitere Einzelheiten zur antimikrobiellen Behandlung sind den Tabellen 3-5 zu entnehmen.

Tabelle 3: Biozideinsatz

Dosierung	Eigenschaft	Anwendung	Dosierintervalle
Kontinuierlich	Gleichmäßige Bioziddosierung über die Tagesperiode	Frischwasser	Tagesperiode, meist unter 10 ppm
Diskontinuierlich	Hohe Bioziddosierung über einen kurzen Zeitraum (Dosierspitzen), Überschreitung des Schwellenwertes zur effektiven Abtötung der Mikroorganismen	Primär und Sekundärkreislauf, Dickstoffbereich, Additive	4-12 Dosierungen über die Tagesperiode, in den Dosierspitzen werden im Wasserkreislauf 5-50 ppm, bei den Additiven 30-150 ppm erreicht
Einmalig	Hohe Biozidkonzentration wird vorgelegt	Lagertanks im Pigmentbereich bei Befüllung	Einmalig, 150-300 ppm

Tabelle 4: Ziele der Biozidbehandlung

Anwendung	Ziel der Behandlung
Frischwasser (FW)	<ul style="list-style-type: none"> • Schnelle und effektive Entkeimung • Algenbehandlung
Primärer und sekundärer Wasserkreislauf	<ul style="list-style-type: none"> • Verzögerung der Biofilmbildung, Nivellierung auf eine unproblematische Schichtdicke • Stabilisierung der Keimzahlen, insbesondere Verminderung von Problemkeimen (Hygienekeime, schleimbildende Mikroorganismen, fadenförmige Bakterien u. a.) • Verhinderung mikrobiologisch bedingter Materialzerstörung
Dickstoffbereich	<ul style="list-style-type: none"> • Mittelfristige Verhinderung eines biologisch bedingten Verderbs, Vermeidung ausgeprägter anaerober Zustände • Stabilisierung der Keimzahlen • Verminderung von Problemkeimen (anaerobe Mikroorganismen, schleimbildende Bakterien, u. a.)
Rohstoffe und Additive	<ul style="list-style-type: none"> • Mittel bis langfristige Verhinderung eines biologisch bedingten Verderbs, besonders unter dem Aspekt der Anaerobie • Effektive Verminderung des Keimniveaus • Stabilisierung eines niedrigen Keimniveaus
Fertigprodukt	<ul style="list-style-type: none"> • Verhinderung mikrobiologisch bedingter Qualitätseinbußen

Tabelle 5: Wirkstoffe und vorwiegende Anwendungen

Klasse	Beispiele	Vorwiegende Anwendung
Oxidierende Biozide	Peroxyessigsäure	Prozesswasser, Frischwasser
	Wasserstoffperoxid	Prozesswasser
Oxidierend, halogenisiert	Halogen-Alkyl-Hydantoine, BCDMH, DCDMH, MCDMH	Prozesswasser, Frischwasser
	Hypochlorit, Hypobromit, Chlordioxid	Frischwasser
	Hydantoinverfahren	Prozesswasser, Frischwasser
Oberflächenaktive Verbindungen, gleichzeitige Verhinderung von Ablagerungen	Quarternäre Ammoniumverbindungen	Prozesswasser
	THPS	
Brom-Stickstoff-Verbindungen	DBNPA	Prozesswasser, Stoffsysteme, Emulsionen, Dispersionen
	Bronopol (BNPD)	Stoffsysteme, Emulsionen, Dispersionen
Cyanate	MBT	Stoffsysteme, Emulsionen, Dispersionen
Thiocarbamate	Carbamat	Stoffsysteme, Emulsionen, Dispersionen
Isothiazolinone	CMIT:MIT	Stoffsysteme, Emulsionen, Dispersionen
	BIT	
Aldehyde	GDA, Formaldehydabspalter, Halbacetale	Prozesswasser, Stoffsysteme, Emulsionen, Dispersionen
Zyklische Verbindungen	o-Phenylphenol (OPP)	Stoffsysteme, Emulsionen, Dispersionen
In situ Verbindungen	Ammoniumbromidverfahren	Prozesswasser
	Ammoniumsulfatverfahren	