

Rückstandsfreie Druckentwesung mit natürlicher Quellsäure

Zusammenfassung

Es wird ein neues Verfahren zur Entwesung vorgestellt, das mit Quellsäure bei Drücken bis zu 40 bar und Umgebungstemperatur arbeitet. Die Methode und ihre Wirksamkeit wird beispielhaft demonstriert an der Dörrobstmotte, am Erdnußplattkäfer, am Reismehlkäfer, am Brotkäfer, am Tabakkäfer und an der Mehlmilbe. Je nach dem Vorratsschädling und dem CO₂-Druck bewegen sich die Behandlungszeiten für eine 100 %ige Mortalität zwischen 5 Minuten und ca. 3 Stunden. Das Carvex-Verfahren hat gegenüber den herkömmlichen Verfahren deutliche Vorteile: es verbleiben keine bedenklichen Rückstände, es wird vollständig auf giftige Substanzen verzichtet, eine Veränderung der behandelten Materialien ist ausgeschlossen.

Summary

A new process for pest control is introduced, which works with natural carbon dioxide at pressures up to 40 bar and surrounding temperature. The method and its efficiency is demonstrated representatively on the indian meal moth, on the merchant grain beetle, on the confused flour beetle, on the drugstore beetle, on the cigarette beetle and on the flour mite. According to the pest and the pressure of carbon dioxide the time of action for a 100 % mortality is between 5 min. and ca. 3 hours. The Carvex process resigns completely for toxic or residue leaving substances. A changing of the treated material is excluded.

Einleitung

Lebensmittelrohstoffe, Tabak, Kräuter- und Teedrogen sind stets mehr oder weniger von Schadinsekten bzw. deren Larven oder Eiern befallen. Vorratsschädlinge können insbesondere bei längerer Lagerung zu Verlusten, zur mikrobiellen Verunreinigung und sogar zur Unbrauchbarkeit ganzer Partien führen.

Mit Schadinsekten kontaminierte Lebensmittel sind unappetitlich und unhygienisch. In einer Zeit, in der der Absatz immer mehr vom kritischen Verbraucher bestimmt wird, kann der Weitervertrieb von befallenen Produkten unangenehme Reklamationen zur Folge haben. Aus diesem Grund ist bei Lebensmitteln und anderen wertvollen Materialien auch eine prophylaktische Entwesung empfehlenswert. Allerdings nur dann, wenn ein rückstands-toxikologisch absolut unbedenkliches Verfahren eingesetzt wird, was bei der hier vorgestellten neuen Technologie der Fall ist.

Problematik herkömmlicher Entwesungsverfahren

Das bisher meist angewandte Verfahren zur Entwesung ist die Behandlung mit Insektiziden oder Giftgas, wie Methylbromid, Phosphin oder Blausäure. Von diesen Entwesungsmitteln im behandelten Gut hinterlassene Rückstände können mit den heute verfügbaren Analysemethoden schon in geringsten Spuren nachgewiesen werden. Verstärkt wird die Rückstandsproblematik bei bereits vorbelasteten Produkten z. B. durch unsachgemäße Entwesung im Erzeugerland, durch Einsatz von Pestiziden beim Anbau oder durch Boden- und Umweltbelastungen in den Anbaugebieten. Rückstände jedwelcher Art werden auch vom modernen aufgeklärten und gesundheitsbewußten Verbraucher nicht mehr toleriert. Zudem ist der Umgang mit Giftgasen aus der Sicht des Umweltschutzes und der Arbeitssicherheit problematisch. Die gestiegene Anzahl von bekanntgewordenen Chemie-Unfällen haben das Umweltbewußtsein weiter Bevölkerungskreise geschärft. Andere noch bekannte physikalische Verfahren, z. B. Wärme- oder Kältebehandlung verändern die behandelten Materialien nachhaltig oder erfordern lange Behandlungszeiten.

Entwesungsmittel CO₂

Kohlendioxid oder Kohlsäure — wie die im Sprachgebrauch übliche Bezeichnung ist — stellt ein ideales Entwesungsmittel dar. CO₂ ist deklarationsfrei, ungiftig, umweltfreundlich, nicht brennbar und kostengünstig. Kohlsäure hat in der Lebensmittelindustrie bereits einen festen Platz. Als Beispiel sei der Einsatz als Schutzgas zur Haltbarkeitsverlängerung von Nahrungsmitteln genannt, wo insbesondere die bakterio-statische bzw. bakterizide Wirkung geschätzt wird. Ein anderes Beispiel ist die Verwendung als Extraktionsmittel, etwa zur Herstellung von Ge-

würzextrakten (1, 2). Hierbei wird die Eigenschaft von CO₂ ausgenutzt, unter hohem Druck, im flüssigen oder überkritischen Phasenbereich, Lösungsmittelleigenschaft zu erlangen.

Bei der CO₂-Druckentwesung sind gesundheitsbedenkliche Rückstände in den zu behandelnden Materialien ausgeschlossen. Ebenso können teure Sicherheitsvorkehrungen und Maßnahmen zur Entsorgung entfallen. Eine Veränderung des entwesten Materials ist nicht möglich, wenn eine sachgerechte Auswahl der Verfahrensparameter, die bei allen verfahrenstechnischen Abläufen Grundvoraussetzung ist, eingehalten wird. Diese überzeugenden Vorteile der Kohlsäure sind angesichts des gesteigerten Gesundheits- und Qualitätsbewußtseins der Verbraucher besonders hoch zu bewerten, wie Untersuchungen und Veröffentlichungen von Verbraucherverbänden oder der ökologisch orientierten Fachpresse über »Chemierückstände« in Lebensmitteln und deren Auswirkungen auf die Verbrauchernachfrage belegen.

Verfahrensprinzip

Das Carvex-Verfahren zur CO₂-Druckentwesung arbeitet bei Umgebungstemperatur und Drücken bis 40 bar. In Abbildung 1 ist das Verfahrensprinzip kurz skizziert.

Das zu behandelnde Material wird in speziell konstruierte Entwesungskammern eingebracht. Die Kammern sind zur einfachen und schnellen Beschickung mit speziellen Schnellverschlüssen ausgestattet. Nach Verschließen der Kammer strömt gasförmiges Kohlendioxid aus einem auf das Verfahren abgestimmten CO₂-Arbeitsbehälter in die Anlage ein, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Nach Ablauf der Einwirkungszeit wird der Druck in der Kammer entspannt und das Material kann entnommen werden.

Für den sporadischen Einsatz oder zur Entwesung kleinerer Mengen werden preiswerte Einkammer-Anlagen eingesetzt; für die routinemäßige Behandlung größerer Mengen wird auf das betriebskostengünstige Zweikammer-System zurückgegriffen. Der Kammerdurchmesser hängt von der Gebindegröße der Einsatzprodukte ab, die Länge wird vom

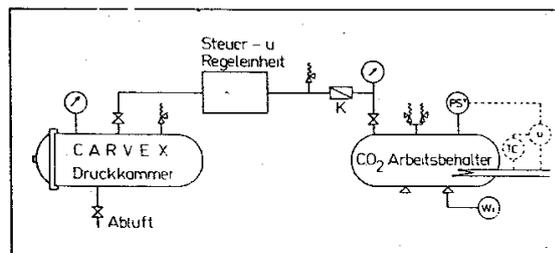


Abbildung 1: Verfahrensschema der CO₂-Druckentwesung

gewünschten Drucksatz bestimmt. Es können sowohl Kleingebinde als auch ganze Paletten mit Säcken, Ballen usw. behandelt werden.

Ergebnisse

Im Folgenden wird die Wirkung des Verfahrens auf verschiedene Vorratsschädlinge beschrieben. Da es sich gezeigt hat, daß die Insekten- und Milbeneier höhere CO₂-Drücke und längere Behandlungszeiten überstehen als die adulten Tiere und Larven, wurde jeweils ein Brutgemisch mit einer großen Anzahl von Eiern, Larven aller Entwicklungsstufen, Puppen und adulten Tieren für die Versuche eingesetzt.

Zur Versuchsdurchführung wurden die Vorratsschädlinge in Käfigen — Blechdosen mit beidseitigem Drahtgazeinsatz — in die Carvex-Kammer (Volumen 3,3 m³), die mit Säcken gefüllt war, eingebracht. Die Umgebungstemperatur lag bei ca. 10 °C. Nach der CO₂-Druckbehandlung wurden die Proben derart ausgewertet, daß überlebende Käfer und Motten ausgezählt und die Käfige mit den Vorratsschädlingen über einen Zeitraum von 3 Monaten bebrütet und wöchentlich auf das Auftreten lebender Tiere beobachtet wurden.

— Dörrobstmotte — indian meal moth — *Plodia interpunctella* (Hübner.)

Die Dörrobstmotte ist der häufigste Vorratsschädling in der Lebensmittelindustrie. Sie lebt bevorzugt in Lebensmittel-Warenlagern und Lebensmittel-verarbeitenden Betrieben. Sie befällt vorwiegend Trockengemüse, Trockenfrüchte, Süßwarengrundstoffe wie beispielsweise Kakaobohnen und Marzipan und Fruchtsirup, aber auch Kräuterdrogen. Die ausgewachsene Motte hat eine Flügelspannweite bis zu 20 mm und ist ca. 10 mm lang. Der Lebenszyklus vom Ei über die Larve bis zur ausgewachsenen Motte hängt sehr stark von der Temperatur ab und dauert von ca. 1 Monat bei wärmeren Bedingungen bis zu ca. 6 Monaten.

In Abbildung 3 sind für die Dörrobstmotte die Druck/Zeit-Bereiche gekennzeichnet, in denen eine vollständige Abtötung aller Entwicklungsstadien eintritt. So führen beispielsweise bei einem Druck von 20 bar 30 Minuten Einwirkzeit zu einer 100 %igen Mortalität. Eine Erhöhung des Behandlungsdruckes führt zu einer deutlichen Reduktion der Einwirkzeiten. So entwickelt sich nach der Behandlung bei 40 bar und 5 Minuten Einwirkzeit aus den Proben der Dörrobstmotte und deren Entwicklungsstadien kein Leben mehr.

— Erdnußplattkäfer — merchant grain beetle — *Oryzaephilus mercator* (Fauv.)

Der Erdnußplattkäfer befällt hauptsächlich fetthaltige Samen, Nüsse, Mandeln, Erdnüsse, Kakaobohnen, Ölsaaten und deren Preßrückstände. Der Käfer ist ca. 3 mm lang und hat eine dunkelbraune Farbe. Die Käferweibchen legen ungefähr 140—170 Eier in das Lebensmittel ab. Der Lebenszyklus dauert 3 bis 10 Wochen in Abhängigkeit vom Klima. Die durchgeführten Versuche belegen die Tatsache, daß eine vollständige Abtötung dieses Vorratsschädlings im Druckbereich von 20—40 bar bei Einwirkzeiten von 30 Minuten bis zu 2 Stunden erfolgt. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, die Ergebnisse werden zusammen mit den Untersuchungen zu weiteren Vorratsschädlingen zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlicht.

— Amerikanischer Reismehlkäfer — *confused flour beetle* — *Tribolium confusum* (J. du V.)

Die adulten Käfer und die Larven leben auf Getreide, Samen, Ölsaaten, Gewürzen, auf verschiedenen Gemüsesorten und auf Trockenfrüchten. Er ist ein häufig vorkommender Schädling in Müllereibetrieben. Der Käfer hat eine rotbraune bis dunkelbraune Farbe und ist 3—4 mm lang. In Tabelle 1 sind die Mortalitätsraten des Amerikanischen

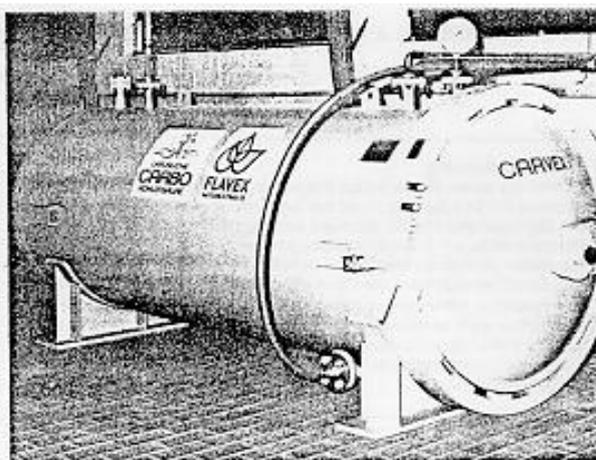


Abbildung 2: Foto der 3,3 m³ großen Druck-Entwesungskammer (Werkfoto Carvex, Rehlingen)

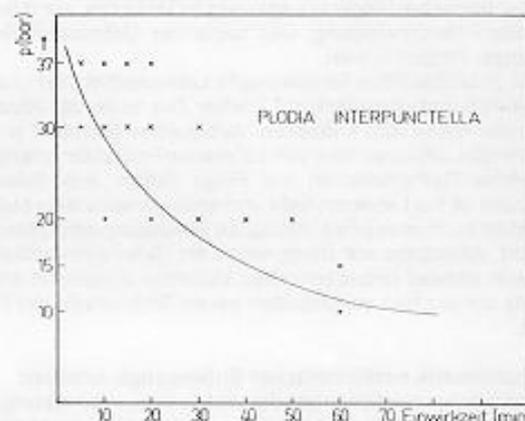


Abbildung 3: Druck-Einwirkzeit-Bereiche zur 100 %igen Mortalität von *Plodia interpunctella* (Dörrobstmotte) bei der CO₂-Druckbehandlung (X 100 %ige Mortalität, 0 Überlebende)

Reismehlkäfers und seiner Entwicklungsstadien in Prozent bei verschiedenen Drücken und Einwirkzeiten zusammengestellt. Eine 100 %ige Abtötung wird bei einer Umgebungstemperatur von ca. 10 °C erreicht bei 20 bar/120 min, 30 bar/40 min und 37 bar/10 min. In dieser Reihe wird deutlich, daß mit zunehmendem Druck die Einwirkzeiten drastisch reduziert werden können.

— Brotkäfer — drugstore beetle — *Stegobium paniceum* (L.)

Der Brotkäfer ist ein sehr häufiger Schädling im Arzneidrogen- aber auch im Lebensmittelbereich. Die Larven des Brotkäfers können sich fast von allen pflanzlichen Materialien z. B. Kräuter, Nüsse, Samen, Gewürze, Getreide und Getreideprodukte ernähren. Der Brotkäfer hat eine rotbraune Farbe und wird bis zu 4 mm lang. Die Larven wachsen bis zu einer Länge von 5 mm.

Der Brotkäfer hat eine ähnliche Empfindlichkeit gegenüber der CO₂-Druckbehandlung wie der Amerikanische Reismehlkäfer. Eine Gegenüberstellung der Mortalitätsraten ist in Tabelle 1 zu sehen.

* Wir danken Herrn Prof. Dr. R. Wohlgemuth, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Vorratsschutz für die Zurverfügungstellung der Versuchstiere und für die biologische Auswertung der durchgeführten Versuche.

Tabelle 1

Mortalitätsraten (in %) in Abhängigkeit vom CO₂-Behandlungsdruck und der Einwirkzeit, Temperatur 10 °C

| Druck (bar) | Art | Zeit (min) | | | | | | | | |
|-------------|----------------|------------|-----|------|------|------|------|-----|------|-----|
| | | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 120 |
| 20 | Steg. paniceum | | | | 89,5 | | 94,7 | | 98,8 | 100 |
| | Trib. confusum | | | | 91,6 | 99,7 | 99,4 | | 99,1 | 100 |
| 30 | Steg. paniceum | | | 100 | 100 | | | 100 | | |
| | Trib. confusum | | | 97,9 | | 99,4 | 100 | 100 | | |
| 40 | Steg. paniceum | 86 | 100 | 100 | | | | | | |
| | Trib. confusum | 98,6 | 100 | 100 | | | | | | |

Steg. paniceum: Brotkäfer — Trib. confusum: Amerikanischer Reismehlkäfer

— Tabakkäfer — cigarette beetle — *Lasioderma serricorne* (F.)

Der Tabakkäfer ist ein gefürchteter Schädling im Tabakbereich. Er ist jedoch nicht nur auf Tabakblättern und Tabakwaren zu finden, er lebt auch auf Kräutern, Arzneidrogen und Gewürzen. Die Fraßschäden werden fast ausnahmslos von den Larven verursacht. Der gesamte Lebenszyklus des Tabakkäfers dauert je nach Klima 2 bis 3 Monate.

Der Tabakkäfer ist etwas widerstandsfähiger gegenüber der CO₂-Druckbehandlung als die anderen untersuchten Schädlingsarten. In Abbildung 4 sind die Mortalitätsraten des Tabakkäfers und seiner Entwicklungsstufen in Abhängigkeit vom Druck und der Einwirkungszeit wiedergegeben. Bei einem Druck von 40 bar sind zur 100 %igen Mortalität 30 Minuten Einwirkungszeit notwendig. Mit geringerem CO₂-Druck verlängern sich die Behandlungszeiten deutlich.

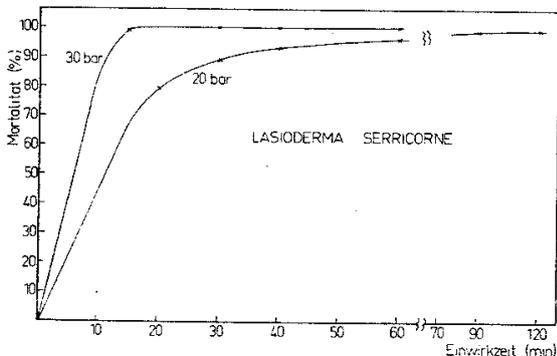


Abbildung 4:

Mortalitätsraten des Tabakkäfers (*Lasioderma serricorne*) und seiner Entwicklungsstufen in Abhängigkeit vom CO₂-Druck und der Einwirkungszeit

— Mehlmilbe — flour mite — *Acarus siro* (L.)

Die Mehlmilbe befällt außer Getreide und Getreideprodukten auch andere pflanzliche Materialien u. a. Tabak und Trockenfrüchte. Ein Milbenbefall führt nicht nur infolge der Fraßschäden zu Verlusten, sondern verursacht auch einen raschen Verderb der entsprechenden Lebensmittel.

Auch die Mehlmilbe ist durch die beschriebene Technik gut bekämpfbar. Eine 100 %ige Mortalität wird im Druckbereich von 20–40 bar mit Behandlungszeiten von 20 bis 60 Minuten erreicht. Dies ist besonders bemerkenswert, da Milben durch die anderen zugelassenen Entwesungsmittel (Methylbromid und Phosphorwasserstoff) nur schwer vollständig abzutöten sind.

Die Wirkung von CO₂ unter Druck bei unterschiedlichen Temperaturen auf die Mehlmilbe (*Tyrophagus putrescentiae*) wurde von japanischen Autoren veröffentlicht (3). Diese fanden eine deutlich stärkere Empfindlichkeit der Milbe bei höherer Temperatur. So führt ein CO₂-Druck von 16 bar bei 40 °C bereits in 10 Minuten zur 100 %igen Mortalität, während hierfür bei 20 °C bei gleichem Druck 55 Minuten notwendig waren.

Laborversuche mit verschiedenen Käferarten durch Stahl et al. führten im vergleichbaren Bereich von Druck und Einwirkungszeit zu ähnlichen Ergebnissen (4). Während in dieser Publikation die Methode derart beschrieben wurde, daß der Druckbehälter zuerst evakuiert, dann mit Druck beaufschlagt und anschließend schnell entspannt werden muß, zeigen unsere eigenen Arbeiten, daß dieser Mehraufwand nicht erforderlich ist. Das schnelle Entspannen kann im Hinblick auf die Produktschonung sogar Nachteile mit sich bringen, da unter bestimmten Voraussetzungen ein Cell-Cracking erfolgen kann (5).

Ausblick

Angesichts der Notwendigkeit zum Entwesen und der Problematik der herkömmlichen Verfahren hat das Carvex-Verfahren sehr günstige Zukunftsperspektiven. Das neue CO₂-Verfahren stellt eine Alternative im Vorratsschutz dar, die universell einsetzbar ist. Insbesondere in den Bereichen Nahrungs- und Genussmittel sowie Arznei- und Tee-drogen wird die rückstandsfreie Druckentwesung mit unbedenklich einsetzbarer, natürlicher Quellsäure einen festen Platz erlangen, zumal das Verfahren einen wirtschaftlichen Vorratsschutz möglich macht.

Da es sich gezeigt hat, daß die verschiedenen Vorratsschädlinge große Unterschiede in ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber einer CO₂-Druckbehandlung zeigen, ist es sinnvoll, die Schädlinge in dem jeweiligen Wirtschaftsgut zu identifizieren und die Verfahrensparameter darauf abzustimmen. Auf diese Weise ist eine wirtschaftliche Optimierung des Verfahrens möglich. Auch im Hinblick auf die Produktschonung ist eine optimale Anlagenauslegung sehr wichtig. Zumal mit Kohlensäure unter Druck, bei ganz bestimmten Voraussetzungen, auch ein Cell-Cracking erfolgen kann, was jedoch im Bereich Vorratsschutz unerwünscht ist.

Die Carvex GmbH, ein Gemeinschaftsunternehmen der Carbo Kohlensäurewerke, Bad Hönningen und der Flavex Naturextrakte GmbH, Rehlingen verfügt über umfangreiche Erfahrungen bei der Anwendung dieses Verfahrens der CO₂-Druckentwesung und bietet Interessenten die Möglichkeit in diese neue Technologie einzusteigen. Sowohl von der biologischen Seite, der Identifizierung der Schadinsekten, als auch im technischen Bereich sind alle

Möglichkeiten gegeben. Eine Versuchsanlage im Labormaßstab und eine Vorführanlage im technischen Maßstab erlauben es, die Leistungsfähigkeit der CO₂-Methode zu beweisen und das Verfahren an kundenspezifischen Produkten zu demonstrieren. Dem Interessenten wird somit eine risikolose Einführung des neuen Verfahrens in die betriebliche Praxis geboten. Eine zusätzliche Sicherheit für den Anwender wird die behördliche Zulassung des Carvex-Verfahrens zur Entwesung sein, die nach erfolgreich durchgeführten umfangreichen Testversuchen bereits beantragt ist (6).

Literatur

1. STAHL, E., QUIRIN, K.-W., GERARD, D.: Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination, Springer-Verlag, Heidelberg 1987

2. QUIRIN, K.-W., GERARD, D., KRAUS, J.: GORDIAN 86, 156 (1986)
3. MITSURA, A., AMANO, R., TANABE, H.: Shokuhin Eiseigaku Zasshi 14, 511 (1973)
4. STAHL, E., RAU, G., ADOLPHI, H.: Pharm. Ind. 47, 528 (1985)
5. CARIUS, W., STAHL, E.: Dtsch. Apoth. Ztg. 127, 901 (1987)
6. GERARD, D., KRAUS, J., QUIRIN, K.-W., WOHLGEMUTH, R.: Veröffentlichung in Vorbereitung

Anschrift der Autoren:

*Dr. D. Gerard, Dr. J. Kraus und Dr. K.-W. Quirin
CARVEX Gesellschaft für Verfahrenstechnologie mbH
Postfach 1140, D-6639 Rehlingen*