

Merkblatt zu Gasen als Lebensmittelzusatzstoffe – Herstellung, Lagerung, Abfüllung und Distribution

0 Einleitung

Die Kunden der Gaseindustrie, die in der Lebensmittelherstellung und -verarbeitung tätig sind, haben in den letzten zehn bis fünfzehn Jahren eine tiefgreifende Wandlung der gesetzlichen Vorgaben und damit verbunden dem Nachweis von qualitätssichernden Maßnahmen erfahren.

Die Gaseindustrie ist als einer der wichtigen Zulieferer von Lebensmittelzusatzstoffen mit betroffen.

Entsprechend dem Lebensmittelrecht in der EU (Definition des Begriffs "Lebensmittel" in Artikel 2 der Verordnung 178/2002/EG) sind alle Gase, die in den Richtlinien 96/77/EWG, 2000/63/EG sowie 2002/82/EG bzw. in der Zusatzstoff-Verkehrsverordnung (ZVerkV) aufgelistet sind, Gegenstand dieser Regelung.

Entsprechend der Verordnung (EG) Nr. 178/2002, Artikel 2 sind Lebensmittelzusatzstoffe zu behandeln wie Lebensmittel.

Hersteller und Abfüller der Gase, die als Lebensmittelzusatzstoffe eingesetzt werden, müssen sich deshalb als Herstellbetriebe bei den zuständigen Behörden bzw. Ämtern registrieren lassen.

Diese Information soll den zuständigen Stellen erläutern, welche Gase Lebensmittelzusatzstoffe sind, und wie die Luftgase und CO₂, die den größten Anteil darstellen, hergestellt und abgefüllt werden.

Die Liste umfasst die Gase

E 220	Schwefeldioxid
E 290	Kohlendioxid
E 938	Argon
E 939	Helium
E 941	Stickstoff
E 942	Distickstoffoxid
E 943a	Butan
E 943b	Iso-Butan
E 944	Propan
E 946	Octafluorocyclobutan
E 948	Sauerstoff
E 949	Wasserstoff

und Gemische aus diesen Stoffen.

Grundsätzlich haben die anerkannten Regeln für die Herstellung von qualitativ hochwertigen Lebensmitteln, wenn auch in abgewandelter Form, Gültigkeit bei der Herstellung und Verarbeitung von Lebensmittelzusatzstoffen.

Wegen der spezifischen Besonderheiten von Gasen (Handhabung nur in geschlossenen Systemen, besondere technische Vorschriften wegen der Aufbewahrung in Druckbehältern, und ortsbeweglichen Druckgeräten (Druckgasflaschen, Druckfässern, Cryo-Behältern, Flaschenbündeln)) sind hier jedoch von der normalen Lebensmittelindustrie abweichende Maßnahmen erforderlich, die auf die speziellen Eigenschaften von Gasen abgestimmt sind.

Die Produkte der Gaseindustrie, die für die Herstellung, Verpackung, Kühlung, usw. von Lebensmitteln eingesetzt werden, sind - unabhängig, ob es sich per Definition um Lebensmittelzusatzstoffe oder technische Hilfsstoffe handelt - mit den gleichen Sorgfaltspflichten wie Lebensmittel belegt.

Die offiziellen Qualitätsvorgaben für die in der Zusatzstoffverkehrs-Verordnung genannten Gase beschränken sich auf Mindestreinheiten, die von den üblichen Gasequalitäten für technische Anwendungen weit übertroffen werden.

Zum Nachweis der Zweckmäßigkeit und Vollständigkeit sowie zur (Eigen)kontrolle der Qualitätssicherung, ist das in der Lebensmittelindustrie eingeführte Risikolanalyse-Verfahren auf HACCP-(Hazard Analysis and Critical Control Point)-Grundsätzen obligatorisch anzuwenden (Verordnung 852/2004/EG über Lebensmittelhygiene), in dem die für den Herstellungs-, Abfüll- oder Distributionsprozess kritische Kontrollpunkte CCP ermittelt werden. Diese kritischen Punkte werden auf die Auftretswahrscheinlichkeit von Fehlern bewertet; daraus werden Kontrollmaßnahmen entwickelt.

Diese Methode der Qualitätssicherung und deren Anwendung werden im ISO Standard DIN EN ISO 22000:2005, Punkt 7.4 Hazard Analysis "HACCP" beschrieben.

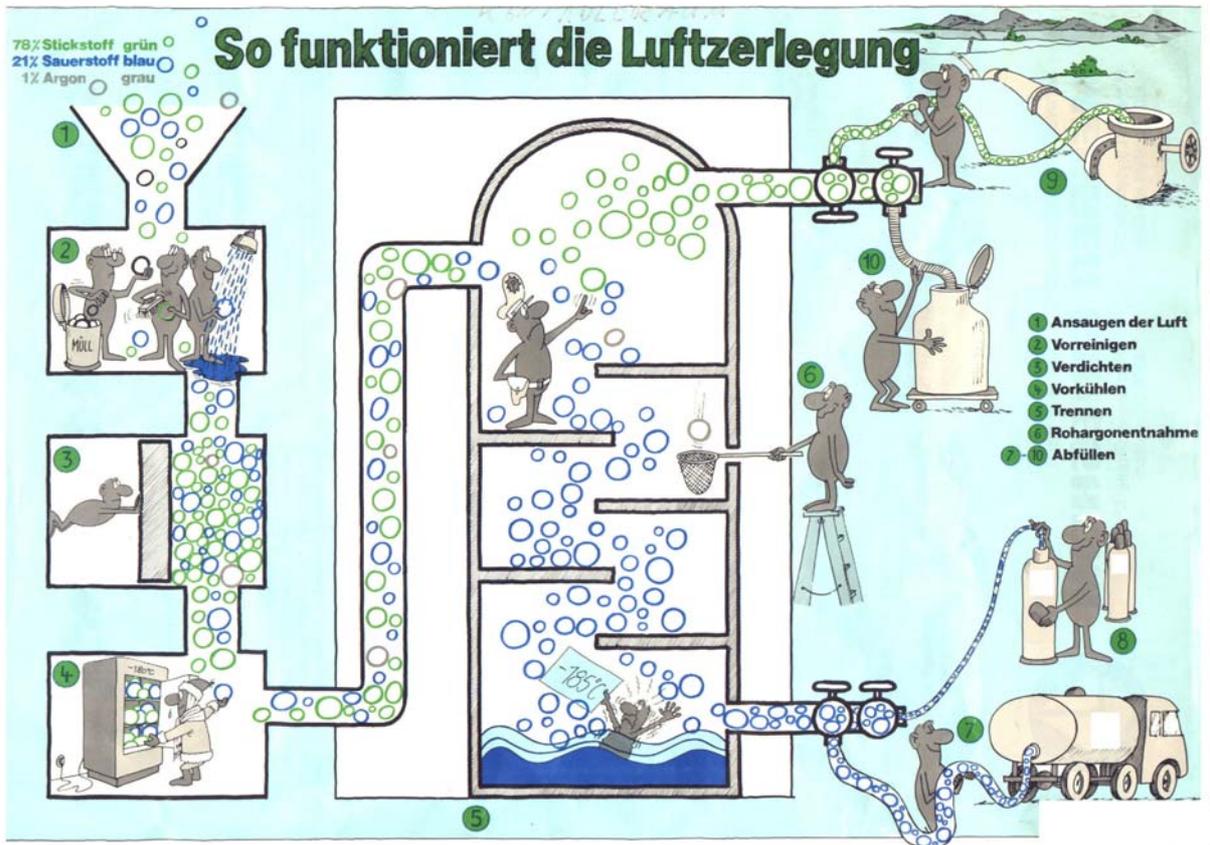
Nachfolgend wird die Herstellung, Lagerung und Abfüllung der Luftgase und von Kohlendioxid beschrieben, die den Hauptanteil der Lebensmittelgase als Zusatzstoffe darstellen.

1 Die Atmosphäregase Sauerstoff, Stickstoff und Argon (E 948, E 941 und E 938) aus dem Luftzerlegeprozess

1.1 Kurze Beschreibung des Luftzerlegeprozesses

Die angesaugte Umgebungsluft wird gefiltert, komprimiert, auf ca. +4 °C abgekühlt und durch ein Molekularsiebsystem geleitet, welches die Luft von Feuchtigkeit (H₂O), CO₂ und Kohlenwasserstoffen sowie Stickoxiden (NxOy) weitestgehend befreit. Über Verdichter, Hauptwärmetauscher und Drosselventil (Joule-Thomson-Ventil) wird die Luft auf -175 bis -195 °C bei ca. 5 - 7 bar herunter gekühlt, um sie der Rektifikationskolonne zuzuführen.

In dieser Kolonne wird die flüssige Luft fraktionell in ihre Hauptbestandteile Stickstoff, Sauerstoff und Argon getrennt und den Lagertanks zugeführt. Um die Endprodukte spezifikationsgerecht herzustellen und um die Luftzerlegeanlagen wirtschaftlich zu fahren, finden an geeigneten Stellen des Prozesses Analysen der Produktströme statt.



1.2 Betrachtung möglicher Verunreinigungen

1.2.1 Physikalische Verunreinigungen

Grob- und Feinstaubfilter, sowie Molekularsiebe halten physikalische Verunreinigungen effektiv zurück.

1.2.2 Mikrobiologische Verunreinigungen

Die Bedingungen, unter denen der Luftzerlegeprozess stattfindet, entsprechen nicht einer für Bakterien, Pilze oder Viren physiologischen bzw. zuträglichen Umgebung:

Temperaturwechsel, durch Ausheizen/Reaktivieren der Molekularsiebe bei ca. 200 – 300 °C über mehrere Stunden bis hin zum Abkühlen auf die Siedepunkte der Atmosphärgase bei ca. -196 °C für Stickstoff, -183 °C für Sauerstoff und -186 °C für Argon.

Druckdifferenzen durch Nutzung des Joule–Thomson-Effekts von mehreren bar ($\Delta p = 20 - 30$ bar).

Trockene und substratfreie Atmosphäre innerhalb der Anlage.

Öl- und Fettfreiheit (≤ 500 mg/m²) aufgrund sicherheitstechnischer Anforderungen bei erhöhter Sauerstoffkonzentration.

Repräsentative Untersuchungen der Gase auf mikrobiologische Verunreinigungen sind ohne Beanstandung.

1.2.3 Chemische Verunreinigungen

Die Messung des CO₂-Gehaltes stellt einen verfahrenstechnisch sehr kritischen Punkt dar, da bei Werten über 2 – 3 ppm das Kohlendioxid ausfriert und der Gesamtprozess durch Verstopfung zum Stillstand kommt.

Ein zu hoher Wassergehalt (> 2 ppm) würde ebenso durch Ausfrieren schon bei 0 °C zu einem Stillstand des Luftzerlegeprozesses führen. Hier dient die Messung des Kohlendioxidgehaltes (bei -78 °C Sublimation) als Leitgröße.

Zusätzliche Analysen der im Vorratstank gelagerten tiefkalt verflüssigten Gase stellen die geforderte Produktqualität sicher.

1.3 Lagertanks

Die tiefkalt verflüssigten Produkte werden bei geringem Überdruck in isolierten Lagertanks gelagert,

- Sauerstoff bei - 183 ° C
- Stickstoff bei - 196 ° C
- Argon bei - 186 ° C

2 Kohlendioxid (E290)

2.1 CO₂-Gewinnung und Verflüssigung für den Einsatz in der Lebensmittelindustrie als Zusatzstoff E 290

Kohlendioxid findet in der Lebensmittelindustrie vielfältige Anwendungen als Lebensmittelzusatzstoff und Prozesshilfsstoff sowohl gasförmig, flüssig tiefkalt und in fester Form als Trockeneis.

Nachfolgend wird die Gewinnung von CO₂ aus natürlichen Quellen, chemischen Prozessen und der Gärung beschrieben. Die CO₂-Reinigung, Verflüssigung, Lagerung und Verteilung werden abschließend kurz erläutert.

2.2 CO₂-Rohgas

2.2.1 Natürliche Quellen

CO₂ wird bevorzugt in Bereichen erloschener oder tätiger Vulkane gefunden. An manchen Stellen tritt es selbsttätig aus (Mofetten), wird aufgefangen und genutzt. Das CO₂-Rohgas wird mit freiem Wasser oder als feuchtigkeits-gesättigtes Gas gefördert. Außer der Feuchte hat das Gas in der Regel nur geringe Anteile von Restgasen, z.B. Schwefelverbindungen und Kohlenwasserstoffe.

2.2.2 Prozess-CO₂

Bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen (z.B. Öl, Gas) entsteht, je nach Brennstoffart, ein Anteil von ca. 10 bis 15 Prozent CO₂ im Rauchgas. Die Trennung des CO₂ aus dem Rauchgas ist sehr aufwendig und meist unwirtschaftlich.

Aus diesem Grund wird das CO₂-Rohgas aus der chemischen Industrie genutzt, das bei chemischen Prozessen wie z. B. Ammoniaksynthese, Ethylenoxid- oder Synthesegasproduktion anfällt. Das CO₂ wird mittels chemischer oder physikalischer Wäschen gewonnen.

Die Reinheit des CO₂-Rohgases liegt im Allgemeinen über 95 Prozent, die weitere Reinigung und Verflüssigung erfolgt dann innerhalb der CO₂-Produktion.

2.2.3 Gärungs-CO₂

Bei jedem natürlichen Gärungsprozess entsteht CO₂-Rohgas.

Das aus der Gärung entstehende CO₂-Gas enthält zusätzliche Schwefel- und organische Verunreinigungen. Deshalb wird Gärungs-CO₂ im Allgemeinen für die Eigenverwendung beim Bierbrauen und nur vereinzelt auch für industrielle Anwendungen eingesetzt.

2.3 Prozessbeschreibung der CO₂-Reinigung und Verflüssigung

2.3.1 CO₂-Verdichtung

Vor der Verdichtung des CO₂-Rohgases sind höhere Anteile von Restgasen (inerte Gase, Luft) oder Feuchte aus dem CO₂ zu entfernen. Die Reduzierung der Feuchte erfolgt in der Regel über eine Abkühlung des feuchtigkeits-gesättigten Rohgases mit nachgeschalteter Wasserabscheidung.

Die CO₂-Verdichtung erfolgt in der Regel vor der Feinreinigung des Gases.

2.3.2 Reinigung und Trocknung

Das verdichtete CO₂-Gas hat eine Reinheit, die höher als 99 Prozent ist. Die Restgasbestandteile sind neben den so genannten Inerten (Luftgase), die bei der Vorreinigung nicht zu 100 Prozent entfernt werden können, Methan, CO, H₂S, COS oder SO₂.

Geringe Spuren von Schwefelwasserstoff (H_2S) werden in Wäschen oder über Aktivkohlefilter entfernt.

Vor der Verflüssigung des CO_2 -Gases erfolgt die Trocknung über mit Molekularsieben gefüllten Trocknerbehälter, die bei $> 180\text{ °C}$ regeneriert werden.

Zur Vermeidung von nicht vollständig abgeschiedenen Restgasbestandteilen und von organischen Verunreinigungen ist zu empfehlen, hinter der Trocknung einen zusätzlichen Aktivkohlefilter vorzusehen, der sicherstellt, dass auch Restspuren entfernt werden.

2.3.3 CO_2 -Verflüssigung

Die CO_2 -Verflüssigung erfolgt bei einem Verdichtungsdruck von 14 bis 20 bar und bei tiefen Temperaturen von -40 bis -25 °C . die i. d. R. durch einen Kältekreislauf (Ammoniak) erzeugt werden.

Oft erfolgt während der CO_2 -Verflüssigung eine weitere Nachreinigung von restlichen flüchtigen Bestandteilen.

2.4 CO_2 -Lagertank

Das tiefkalt verflüssigte CO_2 wird in isolierte Lagertanks gefüllt, die das Produkt bei einem Druck von 14 bis 18 bar und bei entsprechenden Temperaturen von -30 bis -22 °C zur Weiterverteilung lagern.

3 Produktverteilung

Die in 1. und 2. beschriebenen Gase werden erst nach einer definierten Endprüfung freigegeben.

Die Verteilung in die Füllwerke oder direkt zum Kunden erfolgt tiefkalt, verflüssigt mit isolierten Tankwagen, die nur für Luftgase bzw. CO_2 eingesetzt werden können.

3.1 Befüllung von Flaschen

Für bestimmte Lebensmittel- und Getränkeanwendungen werden die Gase in Druckgasbehälter (Flaschen, Bündel, kleine mob. Cryotanks) gefüllt.

3.1.1 Flaschenfüllung von Luftgasen

Für die Befüllung der Druckgasflaschen mit Luftgasen müssen die verflüssigten, tiefkalten Gase verdampft und mittels Pumpen verdichtet werden. Es werden üblicherweise Druckgasflaschen mit 200 bar und 300 bar Betriebsdruck abgefüllt.

3.1.2 CO₂-Flaschenfüllung

CO₂ wird als verflüssigtes Gas in Druckgasflaschen abgefüllt. Die CO₂-Abfüllung in Flaschen erfolgt mit tiefkaltem oder erwärmtem flüssigen CO₂ auf einer Waage mittels einer Pumpe. Entsprechend der Außentemperatur stellt sich ein Druck von 45 bis 60 bar in der Flasche ein.

Wichtig ist, dass der vorgeschriebene Füllfaktor (0,75 oder 0,66 kg/l) eingehalten wird, und dass die Ventile mit Berstscheiben gegen zu hohen Druckanstieg durch unzulässige Erwärmung versehen sind.

3.1.3 Cryogene Kleinbehälter

Für bestimmte Anwendungen werden die tiefkalten, verflüssigten Luftgase in kleine isolierte Behälter (Dewars) oder Drucktanks abgefüllt.

CO₂ kann aufgrund der physikalischen Voraussetzungen nur in isolierten Drucktanks abgefüllt werden.

3.2 Befüllung von Kundentanks

Bei Lebensmittelherstellern mit einem größeren Bedarf, werden Kunden mit dem cryogenen Produkt in Tankfahrzeugen beliefert.

Die Versorgungseinrichtungen bei den Kunden werden speziell für die Anwendung der Gase, (gasförmig oder tiefkalt, verflüssigt) ausgewählt.

Die Füllschläuche werden geschützt gelagert und vor der Verwendung mit dem Produktgas gespült.

3.3 Rückverfolgbarkeit

Eine Rückverfolgbarkeit der abgefüllten und verteilten Produkte ist gegeben.

4 Weitere Aspekte

4.1 Qualitätsmanagement und Produktsicherheit

Die meisten IGV-Mitgliedsunternehmen haben ein Qualitätsmanagementsystem, wie z. B. ISO 9001:2000.

Die Herstellung, Lagerung und der Transport dieser Gase bzw. Lebensmittelzusatzstoffe erfolgt in geschlossenen, meist kontinuierlich betriebenen, unter Druck stehenden Anlagen. Dadurch ist ein intrinsischer Schutz vor chemischen, biologischen und physikalischen Kontaminationen gegeben.

4.2 Sicherheit im Umgang mit kryogenen und komprimierten Gasen

In sämtlichen Betriebstätten, Lagern und Transporteinrichtungen finden ausnahmslos gesetzliche Anforderungen zum sicheren Betrieb von stationären sowie ortsbeweglichen Druckgeräten Anwendung.

Die wichtigsten Vorschriften sind hier kurz aufgeführt:

BetrSichV Betriebssicherheitsverordnung

GGVSE Gefahrgutverordnung Straße und Eisenbahn

ADR Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par Route

PED Richtlinie 97/23/EG – Druckgeräterichtlinie

TPED Richtlinie 1999/36/EG – RL über ortsbewegliche Druckgeräte

4.3 Schulung der Mitarbeiter

Die Mitarbeiter unserer Mitgliedsunternehmen werden regelmäßig unter den Aspekten Hygiene, Druckbehälter- und Produktsicherheit geschult.

Diese Veröffentlichung entspricht dem Stand des technischen Wissens zum Zeitpunkt der Herausgabe. Der Verwender muss die Anwendbarkeit auf seinen speziellen Fall und die Aktualität der ihm vorliegenden Fassung in eigener Verantwortlichkeit prüfen. Eine Haftung des IGV und derjenigen, die an der Ausarbeitung beteiligt waren, ist ausgeschlossen.



Industriegaseverband e.V. – Komödienstr. 48 – 50667 Köln

Telefon: 0221-9125750 – Telefax: 0221-912575-15

e-mail: Kontakt@Industriegaseverband.de

Internet: www.Industriegaseverband.de