

Chaos schaffen, um das Chaos zu beherrschen. Wie Verunreinigungen auf Instrumenten kleben und wie moderne Reiniger sie entfernen

22. ZSVA Hygiene-Forum Schleswig-Holstein

Samstag, 29. Oktober 2022 Damp, Kongresszentrum „Thing“

Dr. Matthias Buhmann, Borer Chemie AG

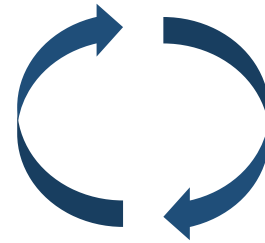
Herausforderungen in der Aufbereitung



Wasserqualität
 → Silikatverfärbungen
 → Rouge



Lange Entsorgungszeiten
 → Eintrocknen
 → Korrosion



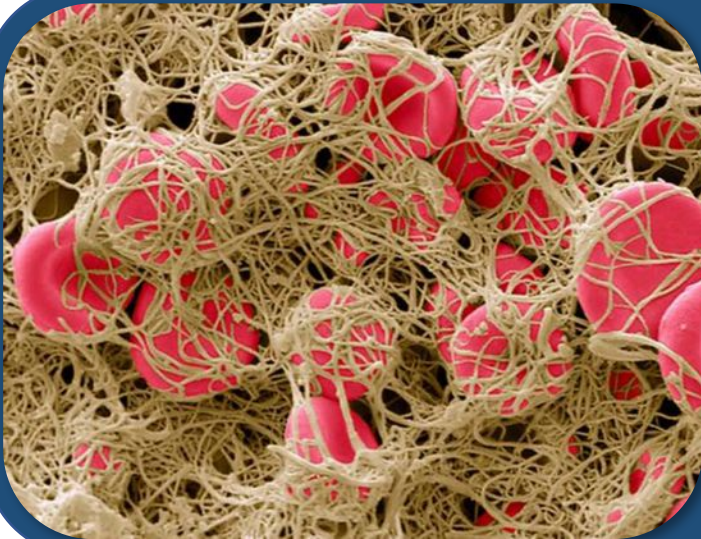
Getrocknetes Blut?
 Korrosion?
 Reparatur notwendig?



Manuelle Vorreinigung
Wiederholte Vorreinigung

Maschinelle Reinigung
 Chemie
 Wasserqualität
 RDG - Leistung

Typische Verunreinigungen in der Aufbereitung von chirurgischen Instrumenten



Chirurgie und Orthopädie

- **Blut:** Proteine, Fett
- **Bindegewebe:** Proteine, Polysaccharide
- **Knochenpartikel:** Calciumphosphat
- **Verbranntes:** undefiniert, Kohlenstoff



Endoskopie

- **Schleim:** Kohlenhydrate, Proteo-Glukane
- **Blut**
- **Diverse Rückstände aus Broncho-, Cysto- und Kolonoskopie**
- **Biofilme**

Atypische Verunreinigungen & Rückstände



Verfärbungen und Ablagerungen

- Silikate
- Prozesschemie?



Rost / Korrosion

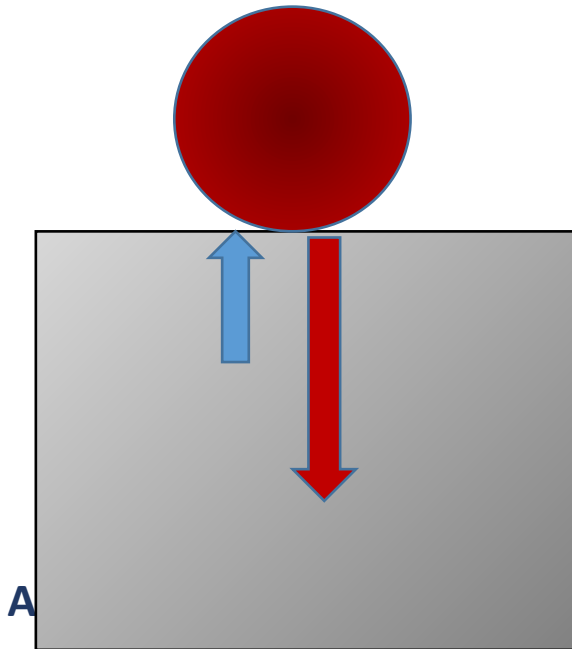
Überblick

- **Prinzipien der Adhäsion (Anheftung) an Oberflächen sowie der Reinigung**
- **Verbesserung von Reinigungsprozessen**
- **Korrosionsschutz durch chemische Passivierung**

Prinzipien der Adhäsion

(Nicht-lebendiger Substanzen in wässrigen Systemen)

Adhäsion (Anheften) von Verunreinigungen, an Oberflächen

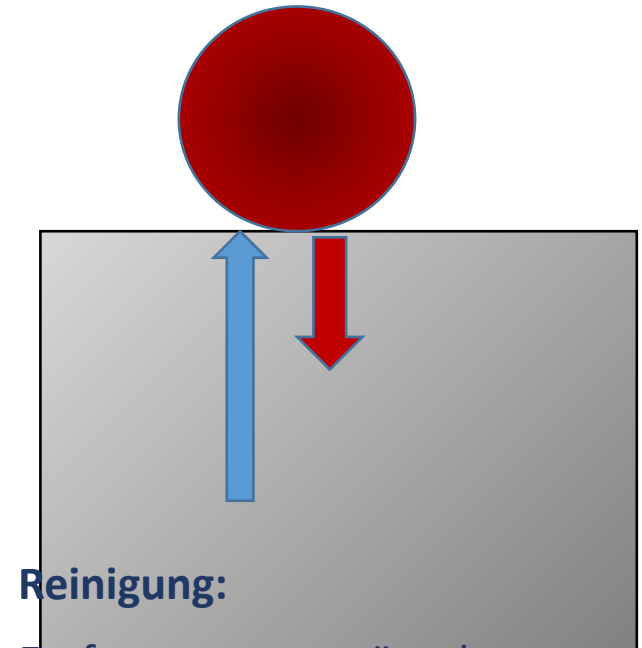


Zustand, in dem zwei
Materialien **durch
Grenzflächenkräfte**
zusammengehalten werden



Kohäsion:

Kräfte, die den
Zusammenhalt eines
(Kleb)stoffs bewirken



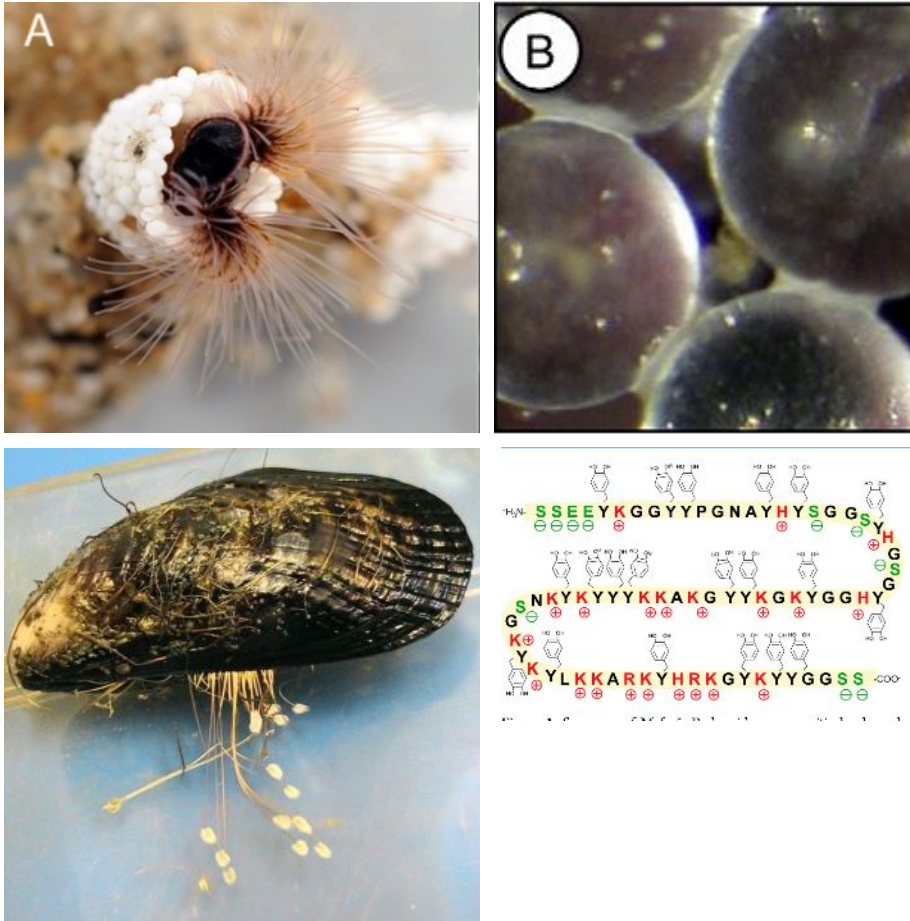
Reinigung:

Entfernung unerwünschter
Materialien durch Überwindung
dieser Grenzflächenkräfte

«auf **trockenen**, fettfreien Oberflächen anwenden und fest zusammenpressen»

→ Adhäsion in wässrigen Systemen?

Adhäsion durch elektrostatische Interaktionen in der Natur

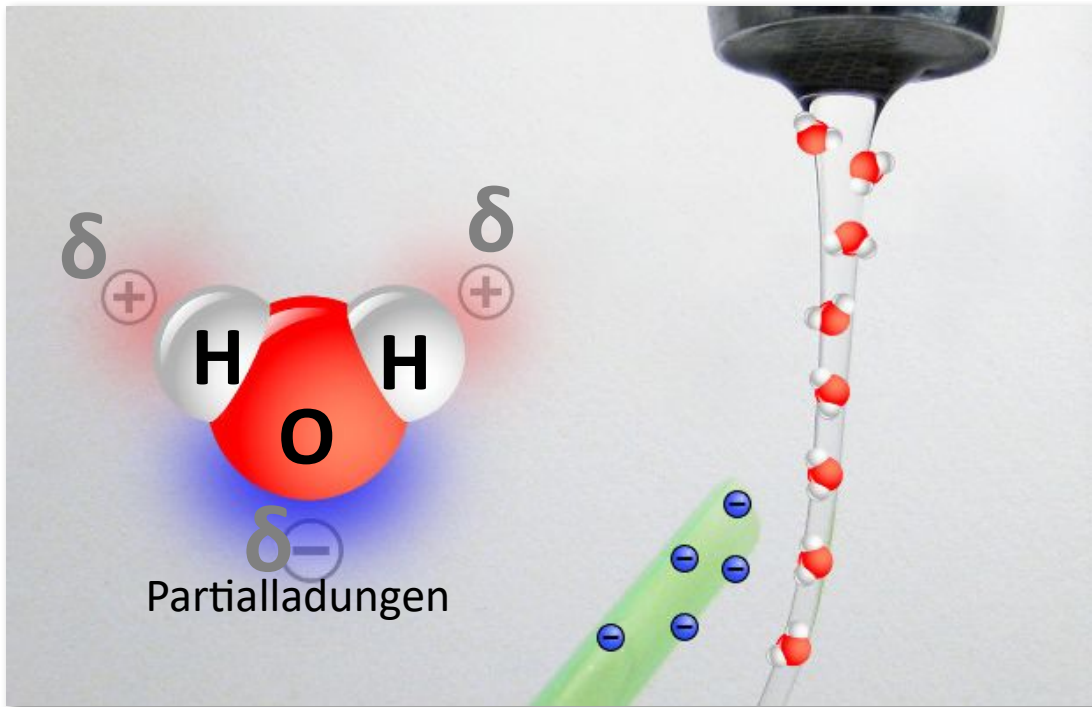


Sandburgenwürms (*Phragmatopoma californica*): Der Klebstoff besteht aus **stark positiv und negativ geladenen Polyelektrolyten / Proteinen**, die das Wasser zwischen den Sandkörnern entfernen und den Kontakt zu Oberflächen herstellen.

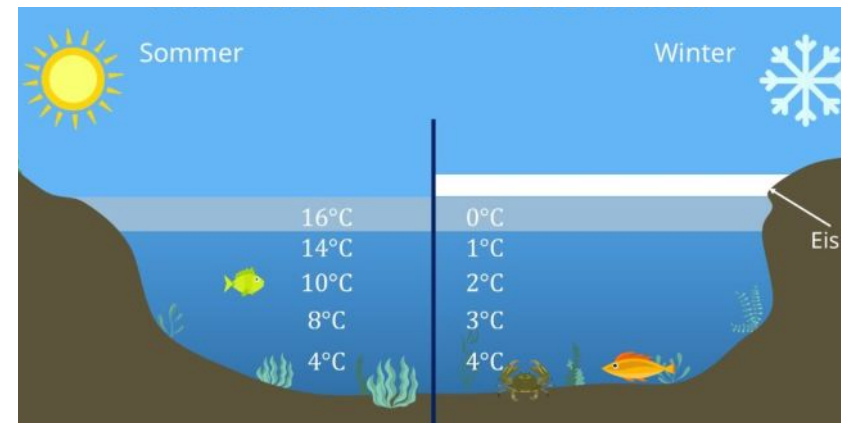
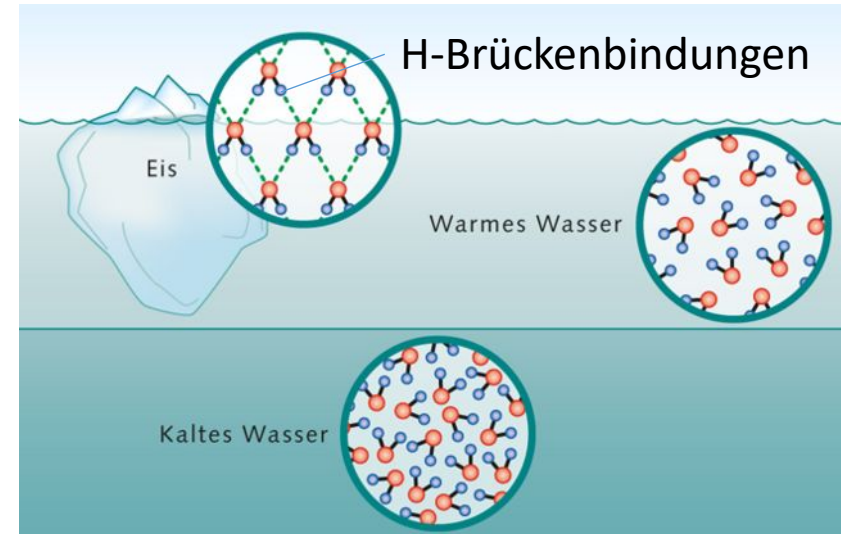
Ähnliches gilt für Muscheln, hier findet sich jedoch noch zusätzlich **spezielle, modifizierte Aminosäure** in den Adhäsionsproteinen.

[Weitere Informationen:](#)
[Herbert Waite, UC Santa Barbara, USA](#)

Wasser beeinflusst Oberflächeninteraktionen

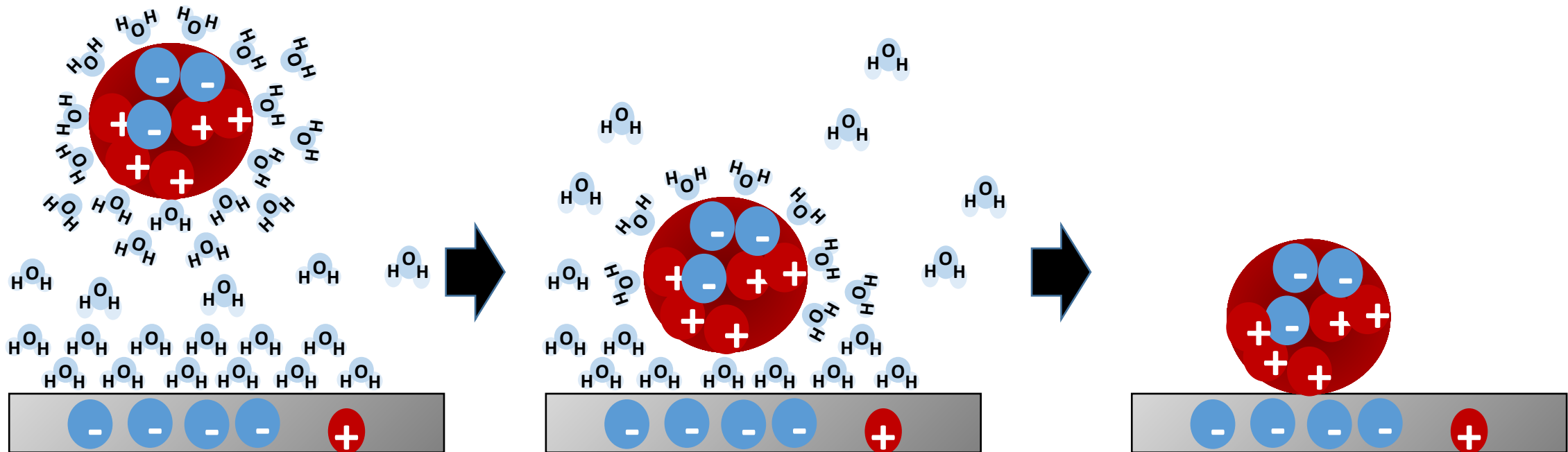


Wasser ist ein «Dipol-Molekül» - es trägt positive und negative *Partialladungen* und kann «*Wasserstoff (H-) brückenbindungen*» ausbilden.



Anomalie des Wassers – die grösste Dichte hat Wasser bei 4 °C

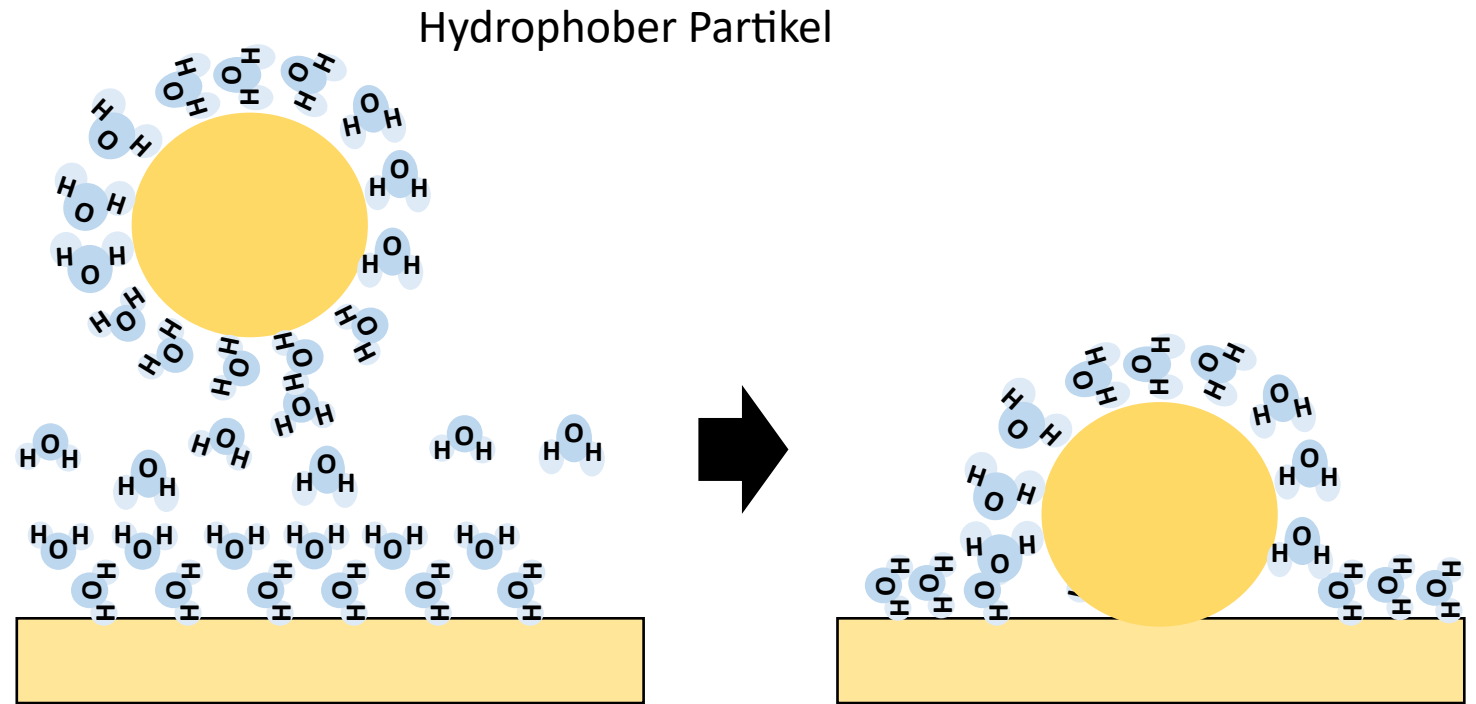
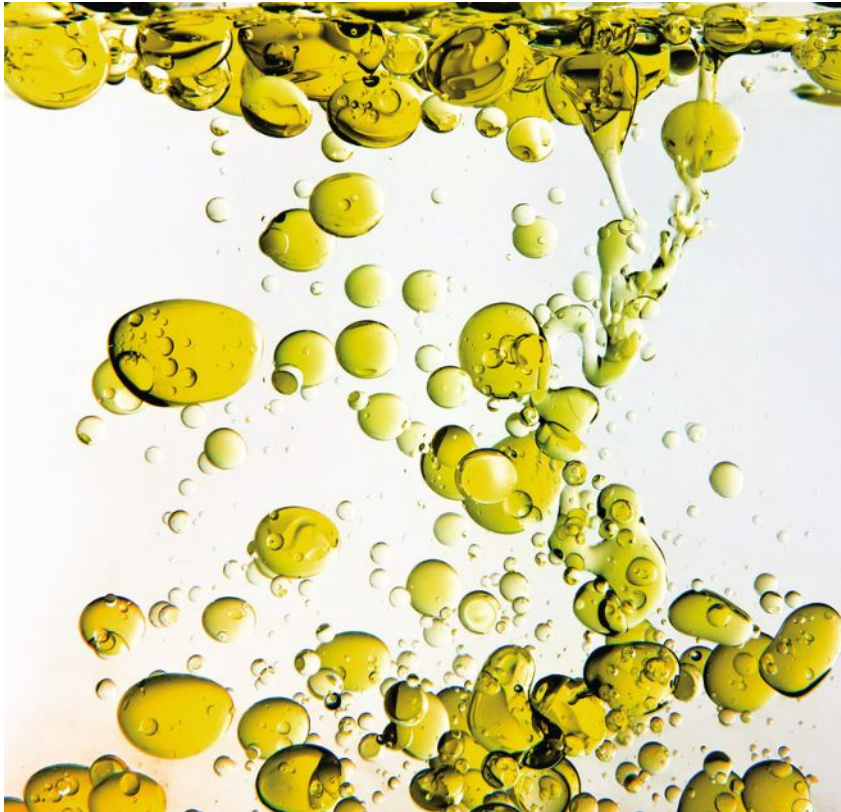
Modell der Anheftung durch elektrostatische Wechselwirkung



1. Ladungsinteraktion (z.B. Aminosäuren von Proteinen)
2. Die geordnete Wasserstruktur wird gestört: Der Grad der Unordnung nimmt zu, die Anheftung ist energetisch begünstigt.

Trocknen kann die Anheftung verstärken.

Modell der hydrophoben Wechselwirkungen

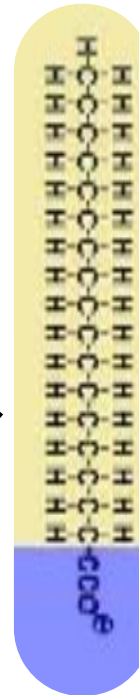
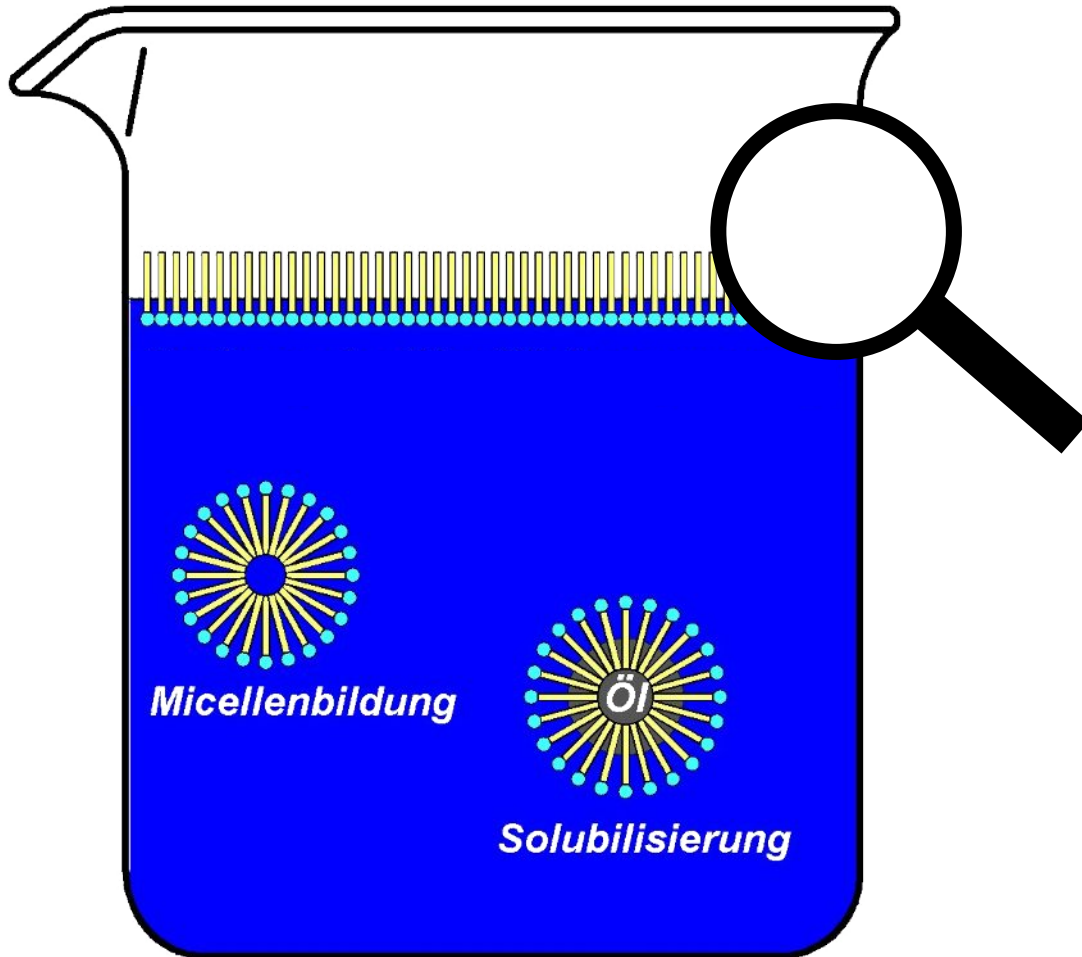


Hydrophobe (H_2O – feindliche)
Oberfläche

Prinzipien der Reinigung

(in wässrigen Systemen)

Tenside emulgieren Öl/ Fett



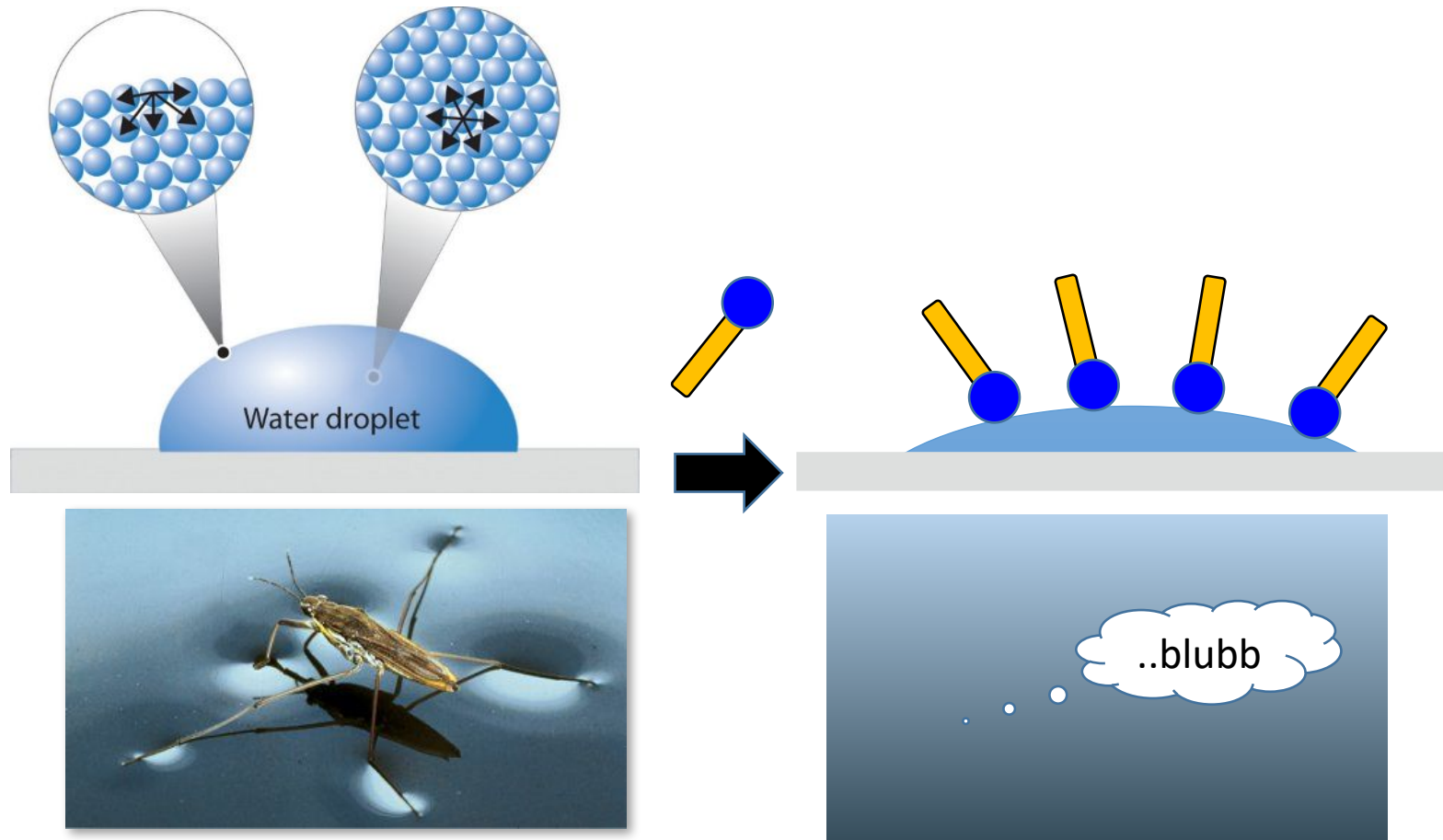
Hydrophob
= wasser-
abstossend

Hydrophil
= wasserliebend



Beispiel Milch: eine Emulsion

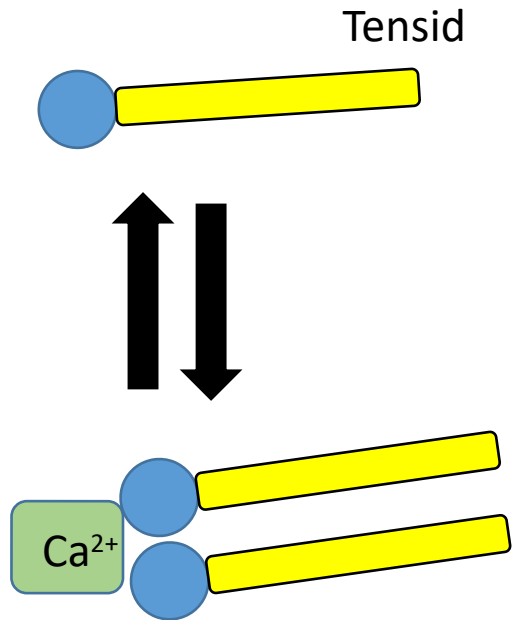
Tenside senken die Oberflächenspannung



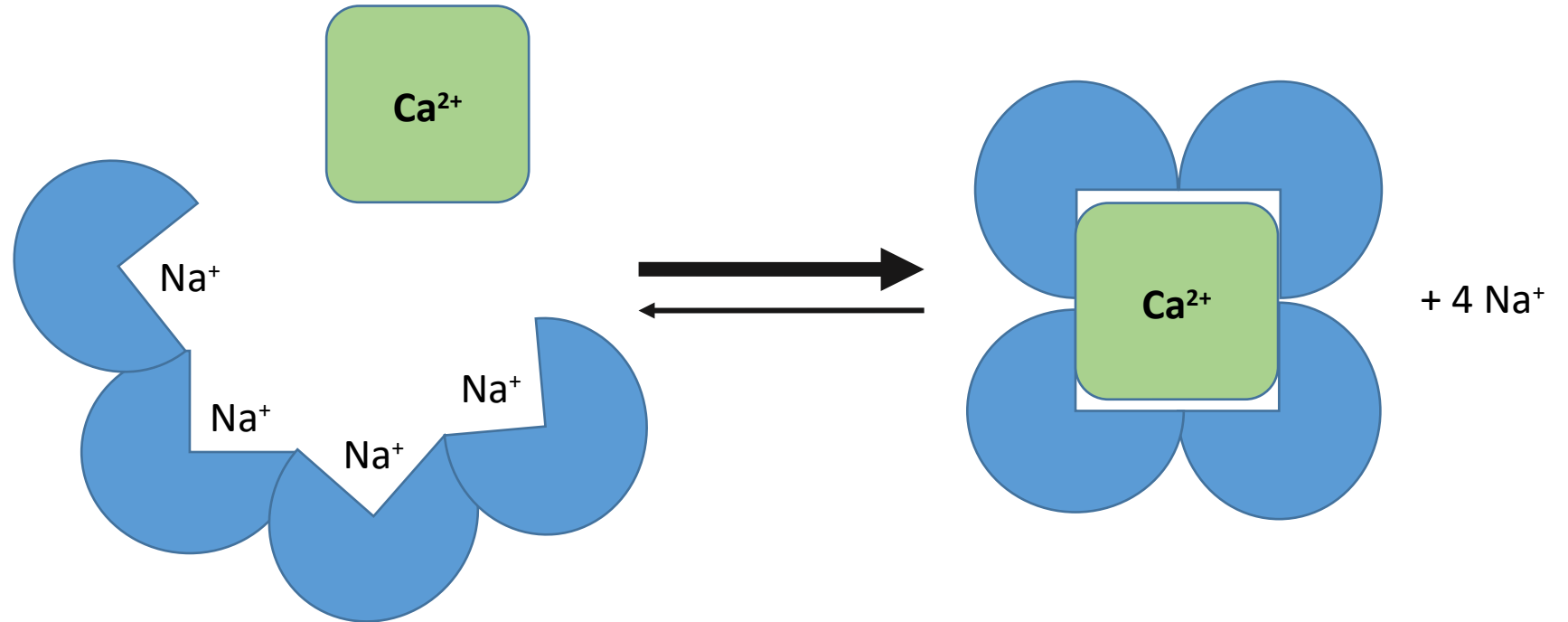
Wasseroberfläche ähnelt einer elastischen Membran



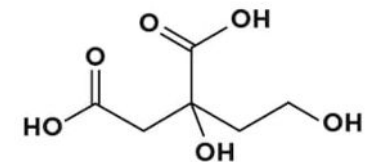
Komplexbildner



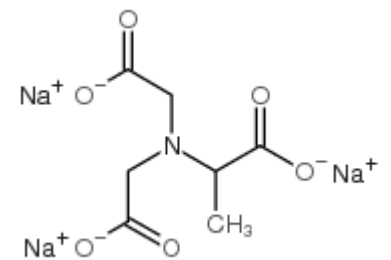
z.B. Kalkseife, Kronenether
unwirksam



CITRIC ACID $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$



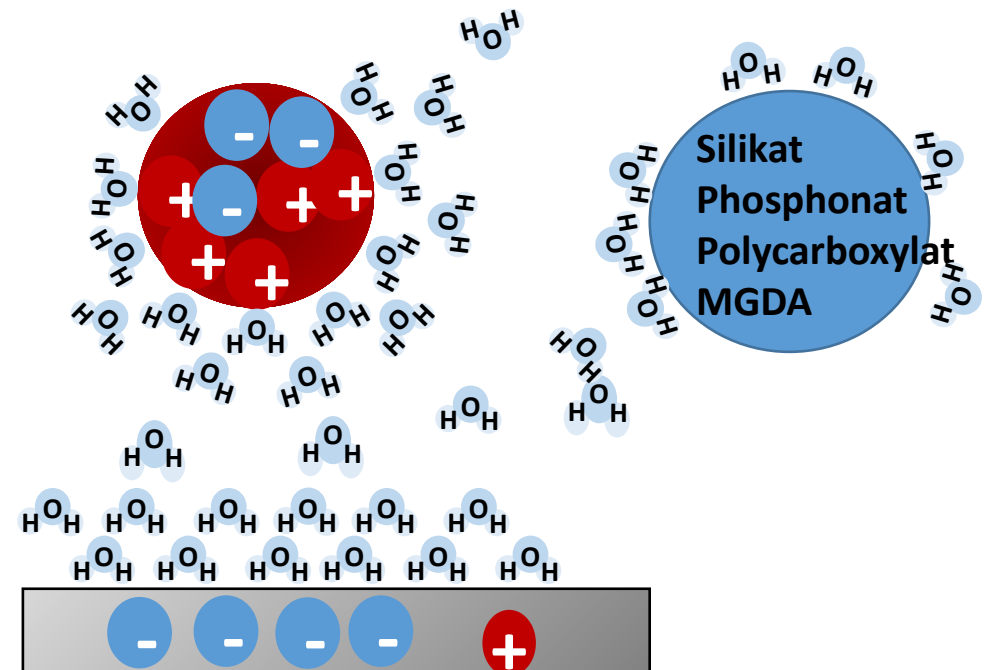
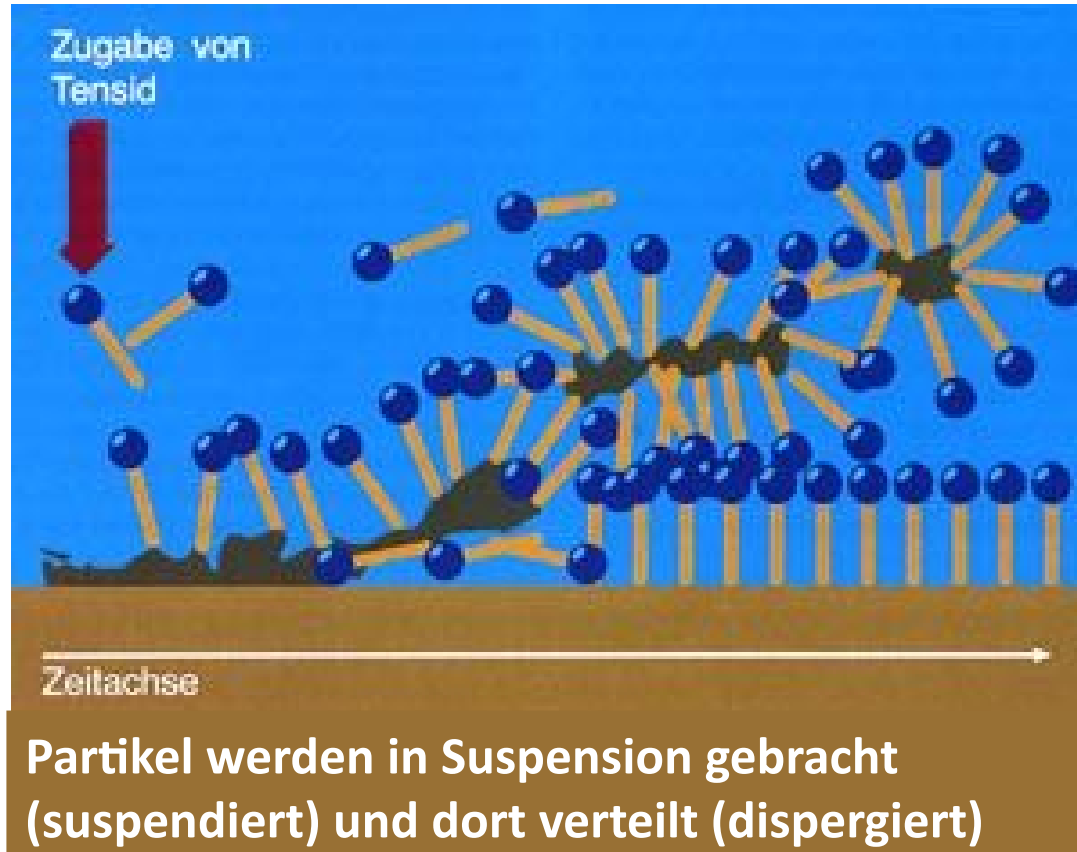
shutterstock.com • 1320804590



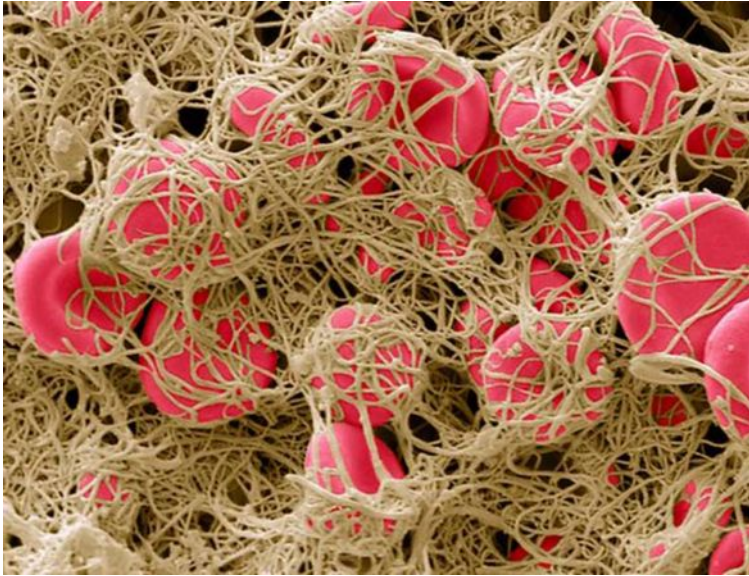
MGDA

Dispergierende Wirkung von reinigungsaktiven Substanzen

Viele Substanzen sind auch aufgrund ihrer Ladung reinigungsaktiv und interagieren ebenfalls mit Wasser



Enzyme zerkleinert Biopolymere



- Katalytischer Prozess (ohne Verbrauch der Enzyme)
- Höchste Effektivität bei 55-58 °C, pH >8.5

Limitation:

- Wärmeempfindlich ab ca. 60 °C
- Stabilität in komplexen Formulierungen

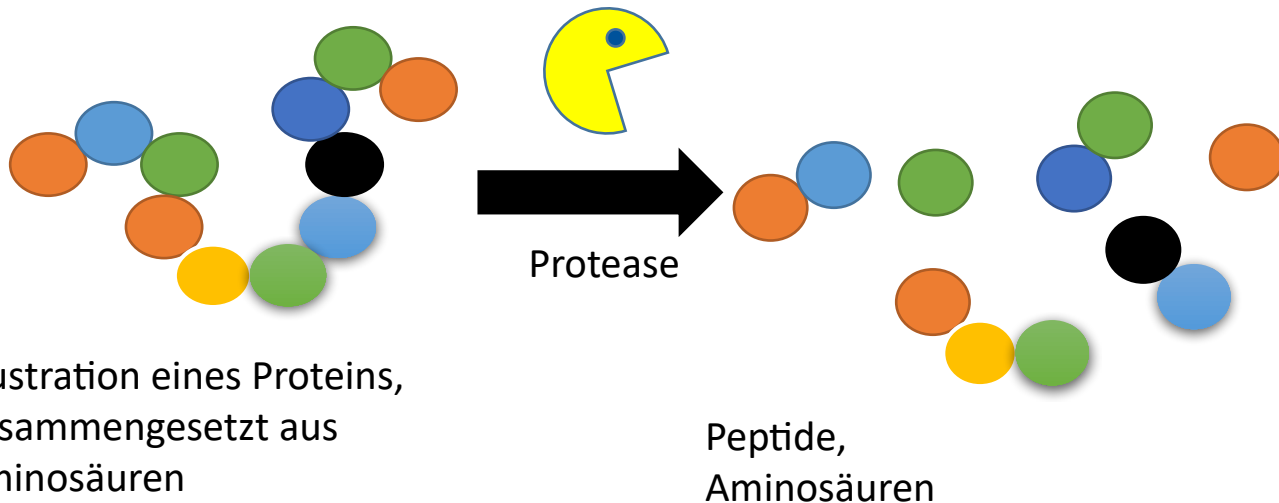
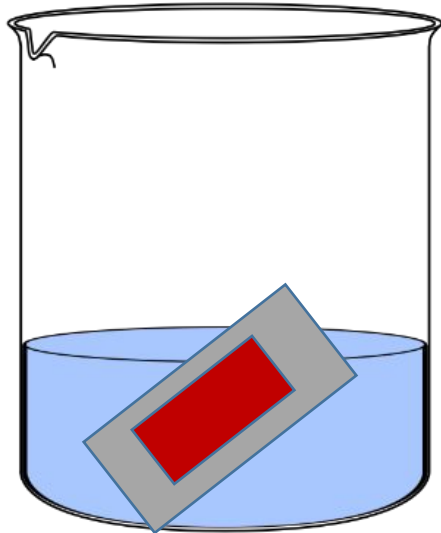


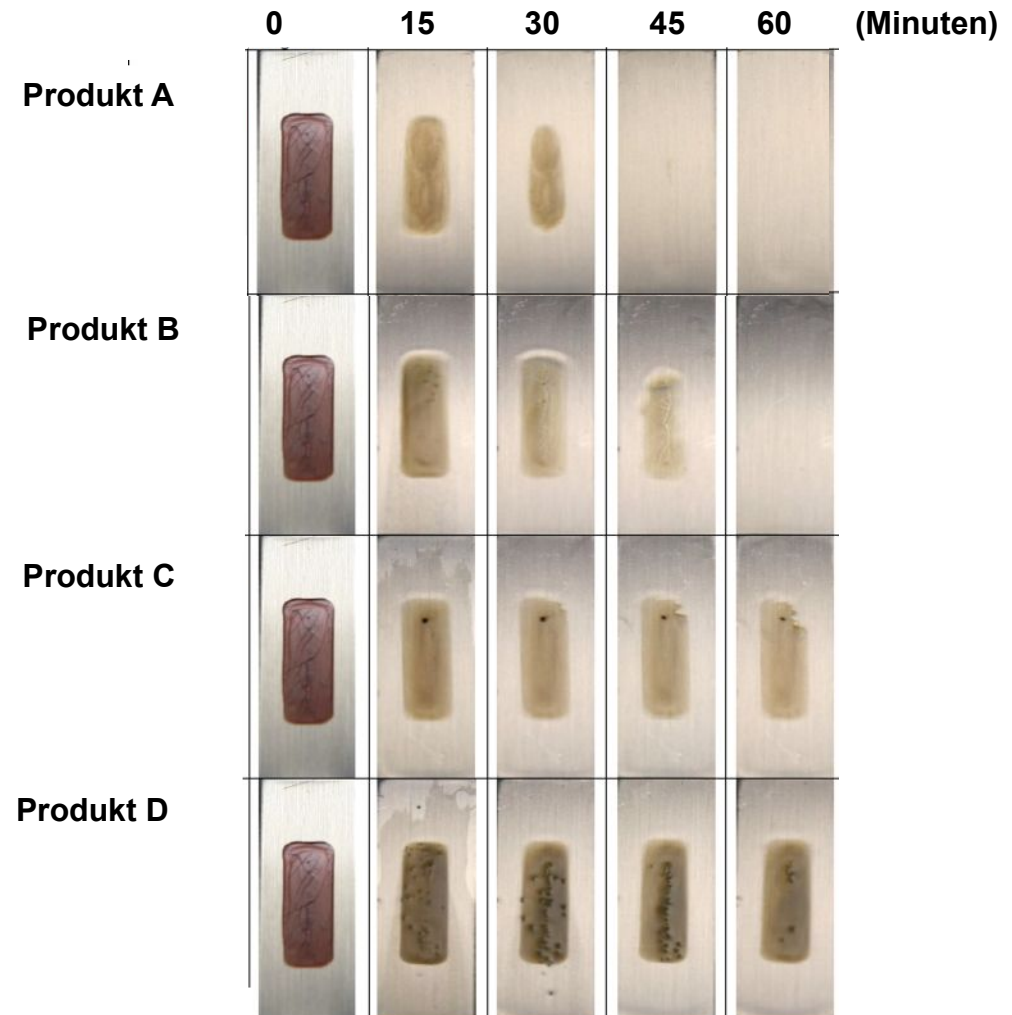
Illustration eines Proteins,
Zusammengesetzt aus
Aminosäuren

Peptide,
Aminosäuren

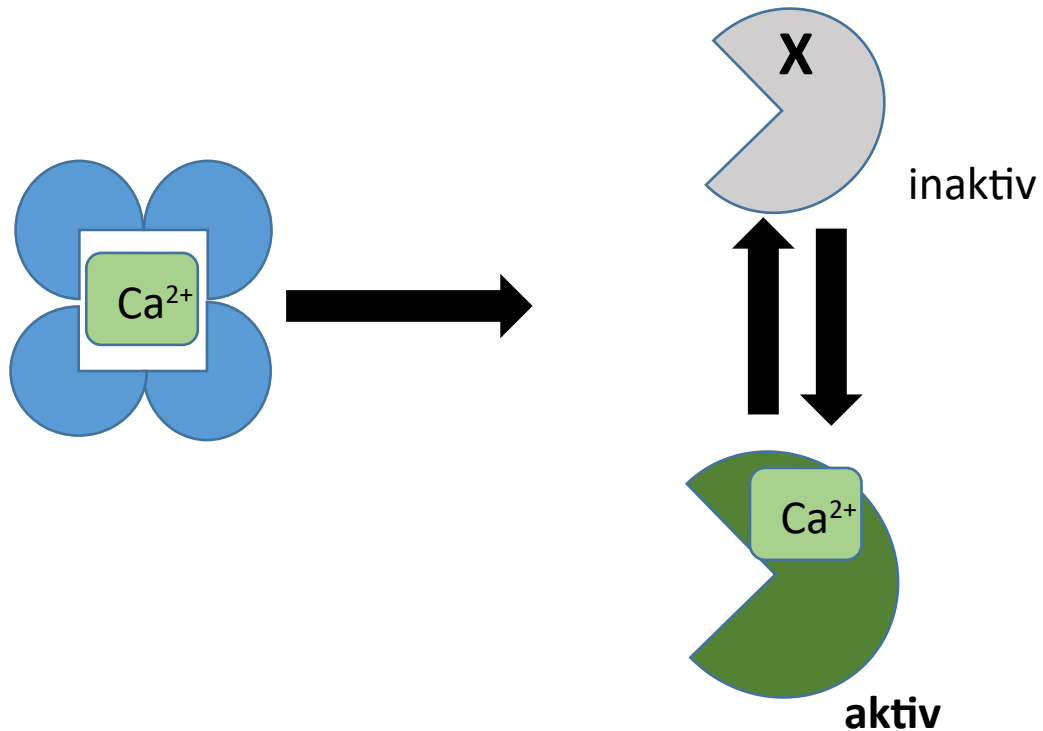
Die Proteaseaktivität verschiedener Produkte kann variieren



- Prüfkörper mit künstlicher Blutanschmutzung
- Einwirken ohne Mechanik

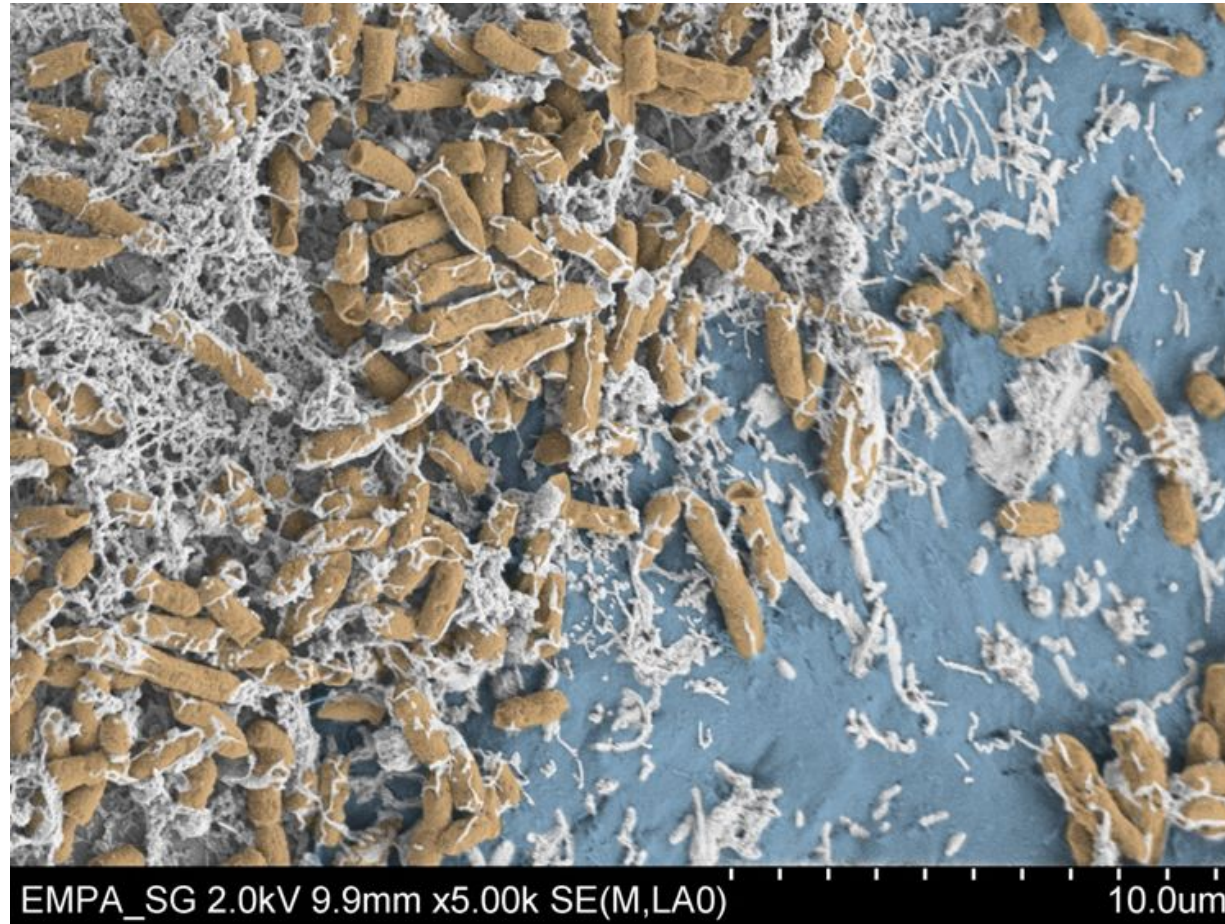


Zweikomponenten-Systeme: Protease und Komplexbildner bleiben bis zum Einsatz getrennt



**Die eingesetzten Proteasen
benötigen Calcium als Co-Faktor,
um aktiv zu sein.**

Der Abbau von Biofilm-Polymeren benötigt neben Proteasen zusätzliche Enzyme

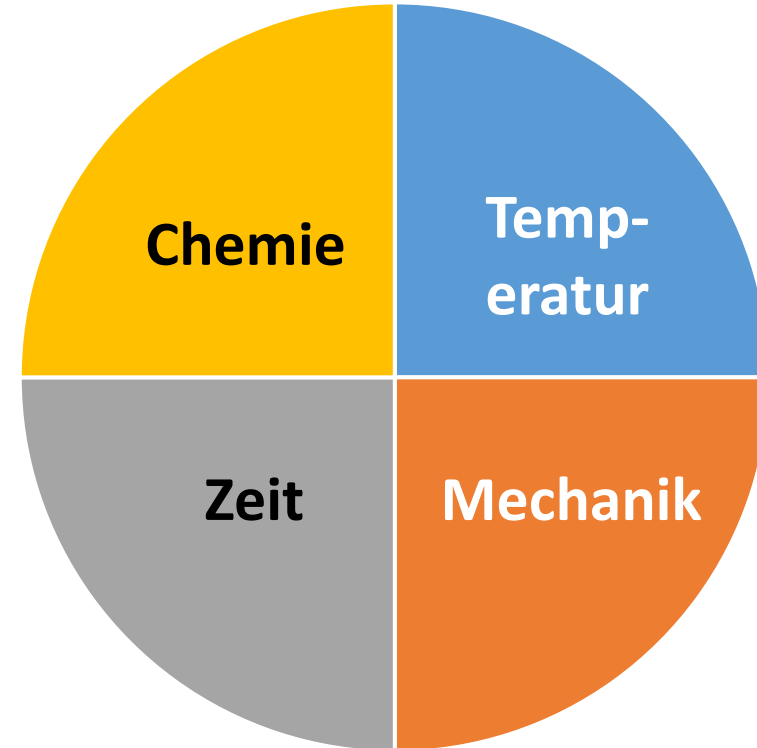


SEM Bild eines bakteriellen Biofilms auf einem Medizinprodukt

Verbesserung von Reinigungsprozessen

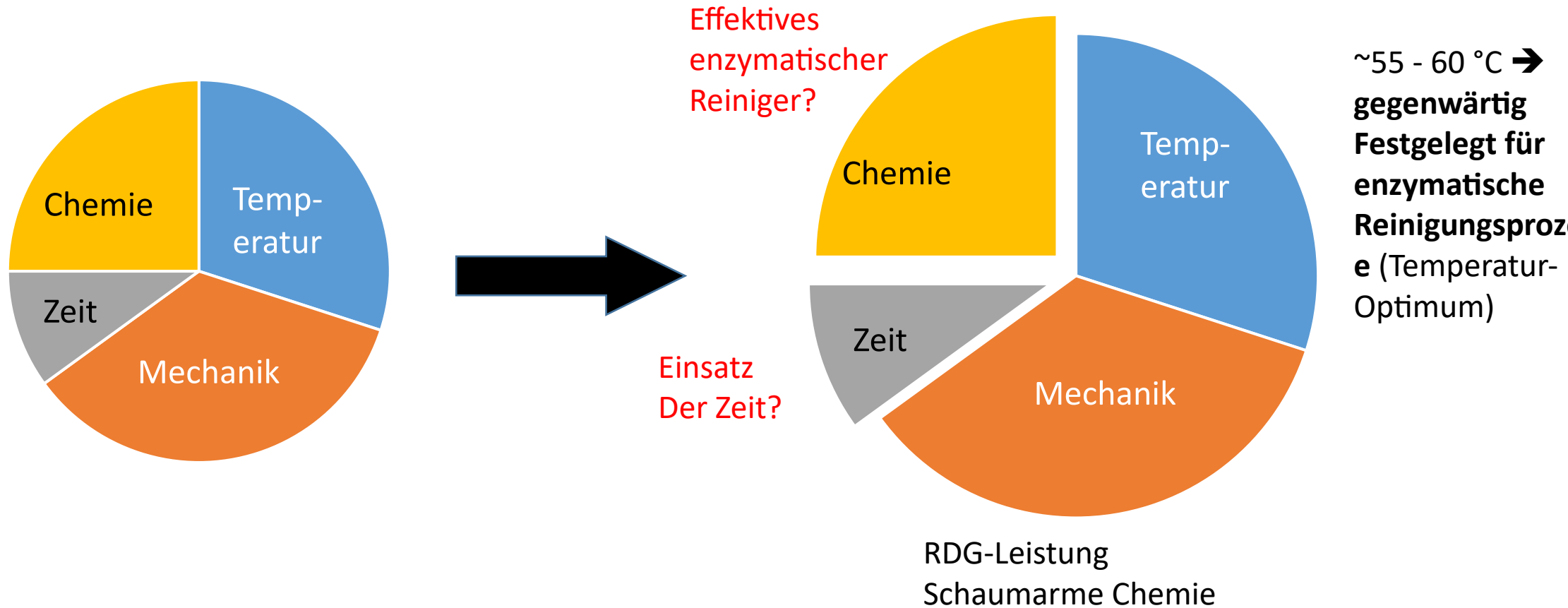
Vier Haupt-Faktoren beeinflussen die Reinigungseffektivität

- Bei der Reinigung werden Adhäsionskräfte durch «**Energie**»eintrag überwunden (Mechanik, Temperatur, Chemie, für eine bestimmte Zeit)
- **Ziel eines leistungsfähigen Reinigers: Minimierung des notwendigen «Energie»eintrags**



- Prozessvalidierung/ Überwachung
- Qualitätsmanagement
- ...

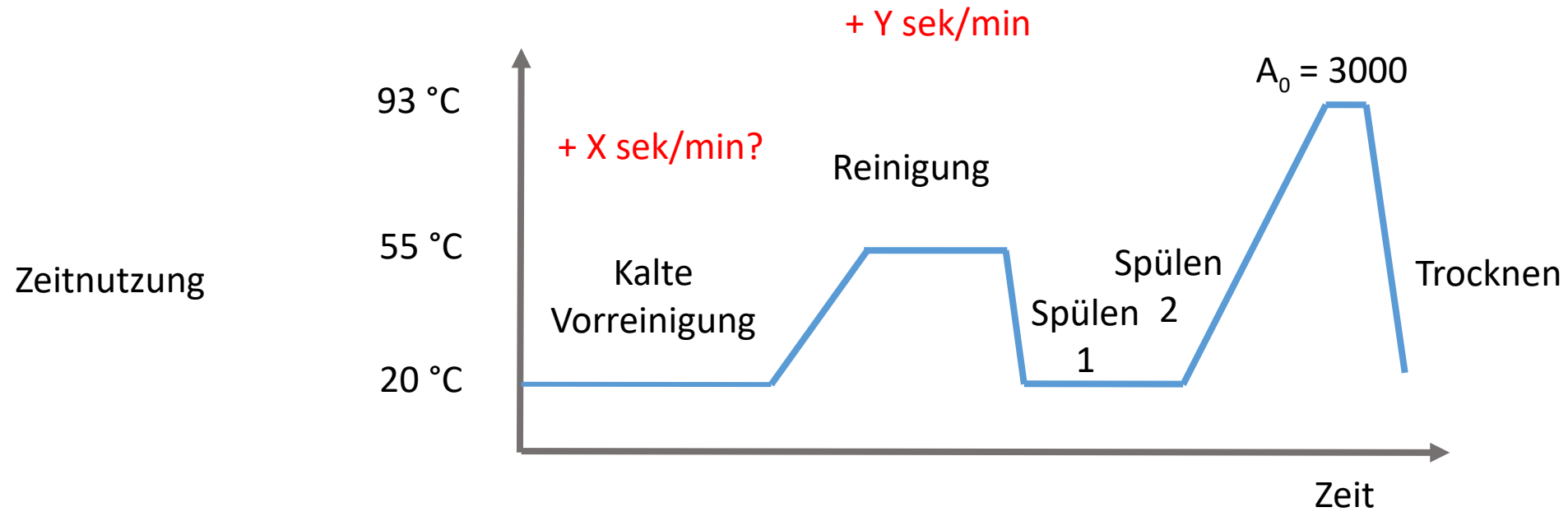
Verbesserung der Reinigungsleistung



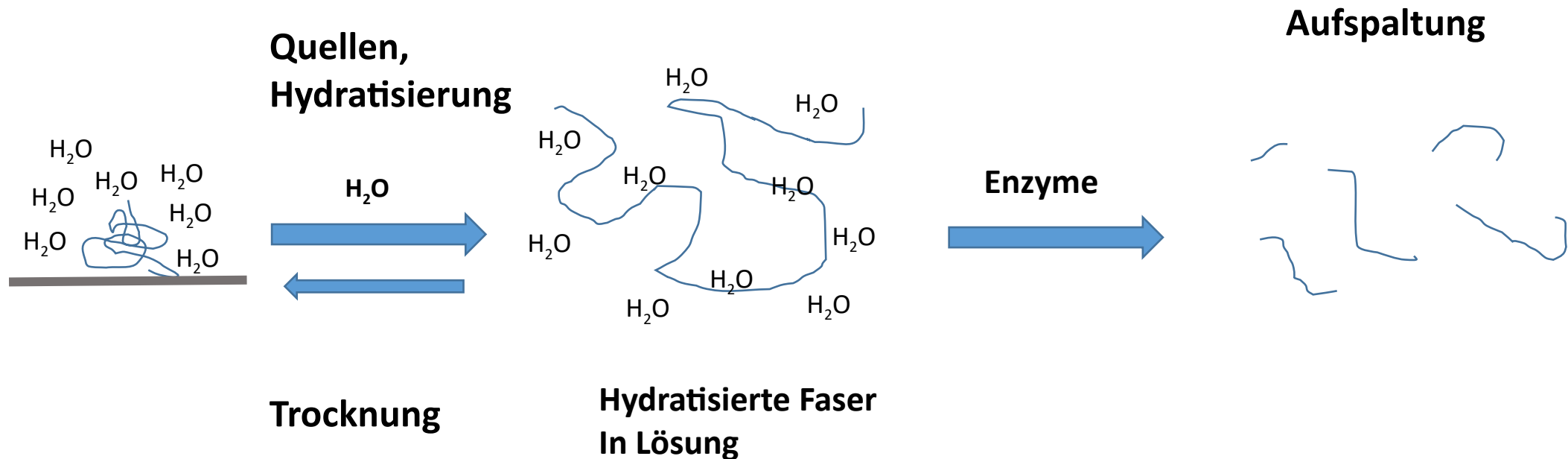
*Individueller Beitrag jedes Faktors nur Beispielhaft

Grösse = Reinigungsleistung des Prozesses

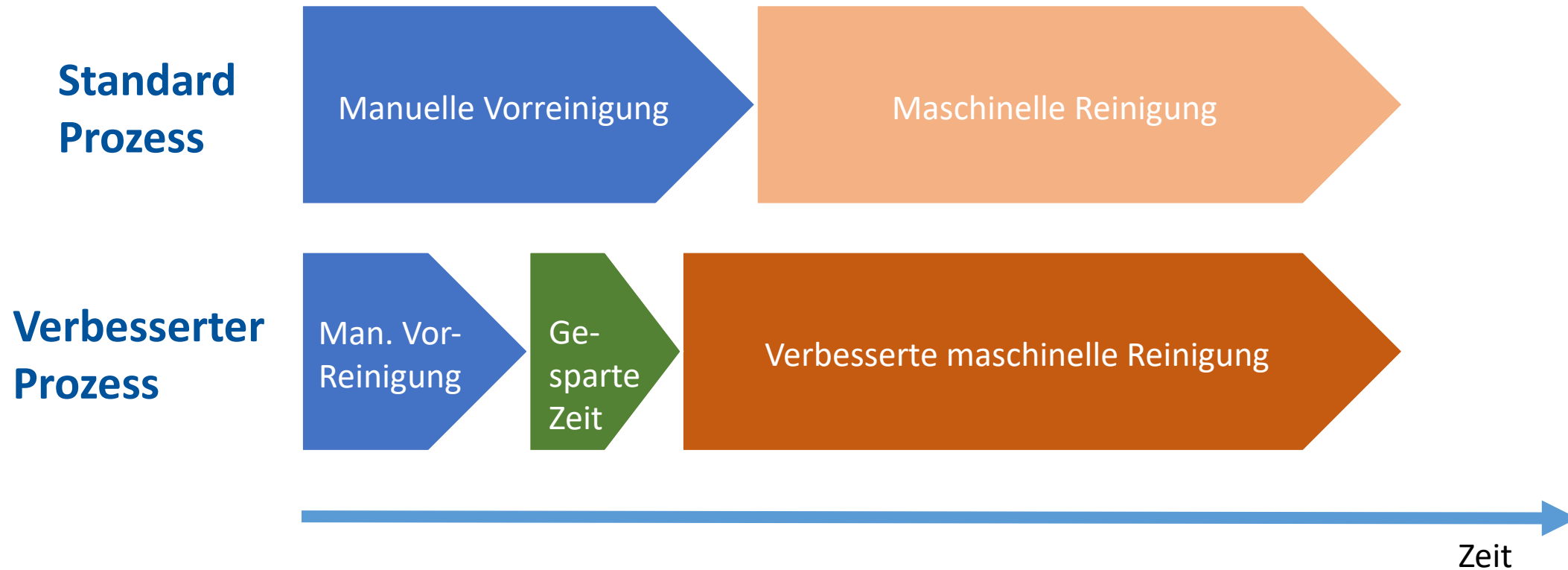
Manuelle Vorreinigung & maschinelle Reinigung



Einweichen und Einwirken in der manuellen Vorreinigung

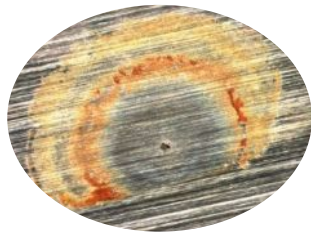


Zeitersparnis durch Prozessverbesserung



Verfärbungen & Korrosion: Passivierung

Die Ursache von Korrosion liegt meist in der Verletzung der schützenden Oxidschicht, der sogenannten «Passivschicht»



Lochkorrosion



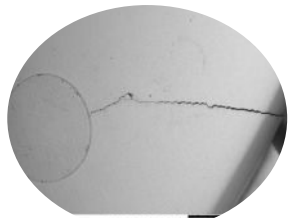
Reibkorrosion



Spaltkorrosion



Galvanische Korr.



Stresskorrosion



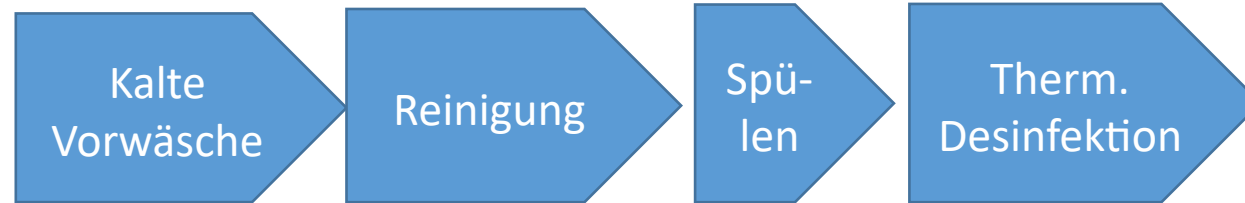
Lasermarkierung

Chirurgische Instrumente sind ständig korrosionsfördernden Bedingungen ausgesetzt.

- Mechanischer Stress
- Thermischer Stress (z.B. Laserbeschriftung)
- Chemischer Stress:
 - Blut, Hautdesinfektionsmittel

Chemische Passivierung: Verbesserung der borer corrosion resistance & alteration of surface properties advanced cleaning solutions

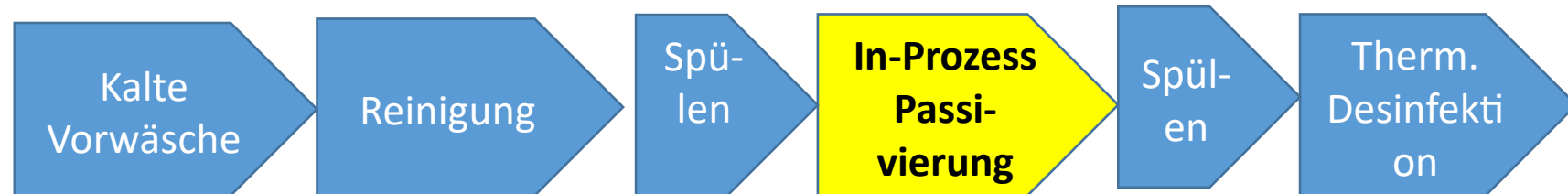
a) Keine Passivierung



b) Periodische separate Passivierung (nicht validiert nach ISO 15883)



c) Zyklische Passivierung mit Zitronensäure



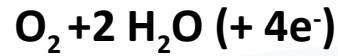
Metallisches Eisen oxidiert in einer elektrochemischen Redoxreaktion zu Eisenoxiden («Rost»)

Kathodische Halbreaktion

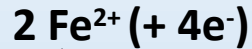
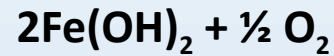
(+)

«Es fließt Strom»

Reduktion von *Luftsauerstoff*



4e^-



Rost



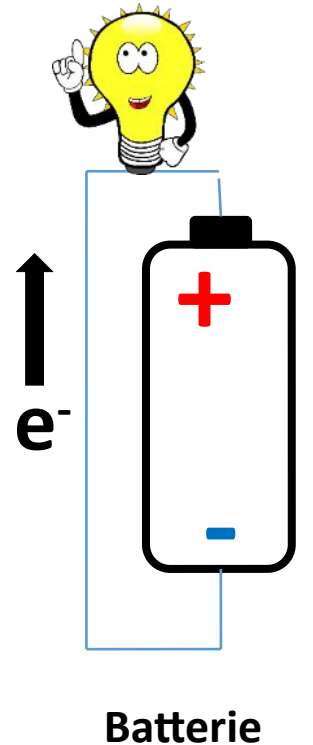
Oxidation von Eisen

Elektrisch leitende Flüssigkeit (Elektrolyt)

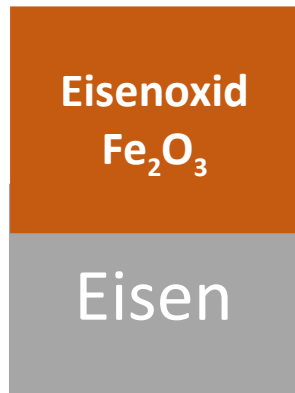
Anodische Halbreaktion

(-)

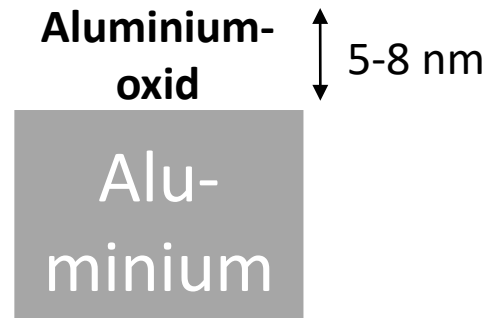
Eisen



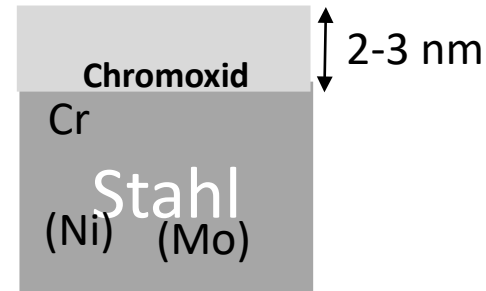
Eine oberflächliche Oxidschicht (= Passivschicht) schützt Metalle vor Korrosion



Nicht
Selbst-
passivierend



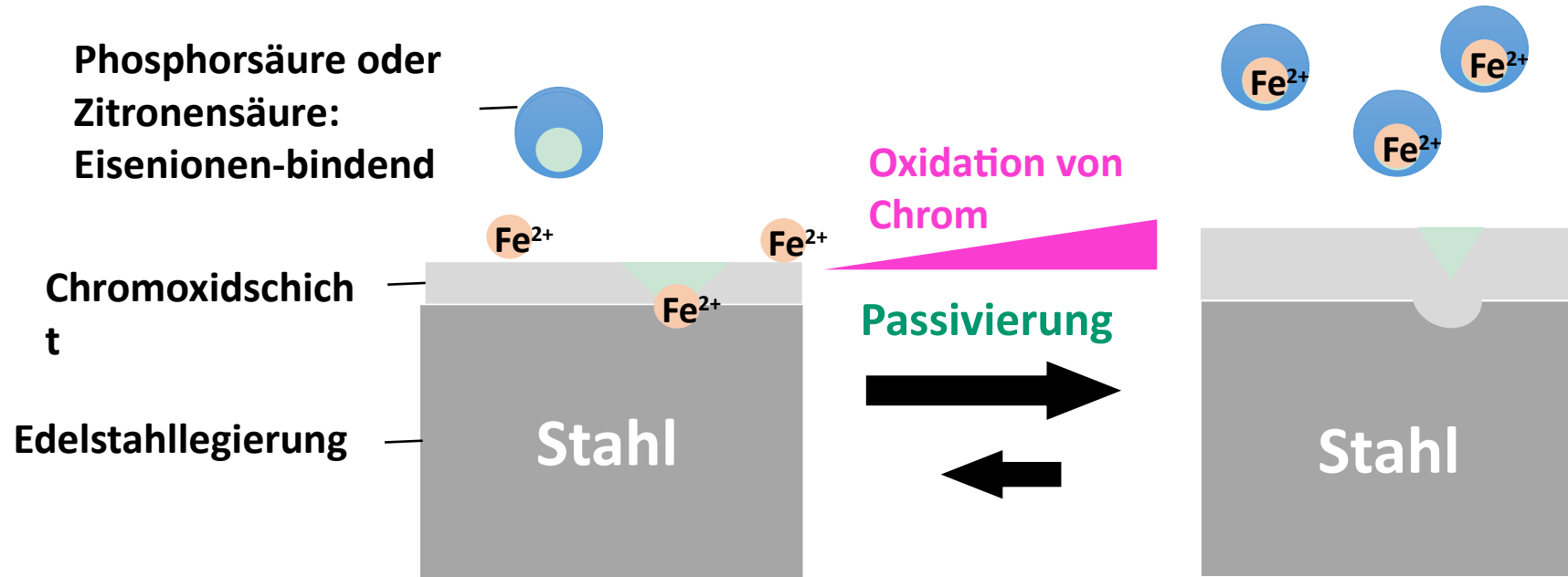
Selbst-
passivierend



Passivierbar
durch Beimischung
von Legierungselementen

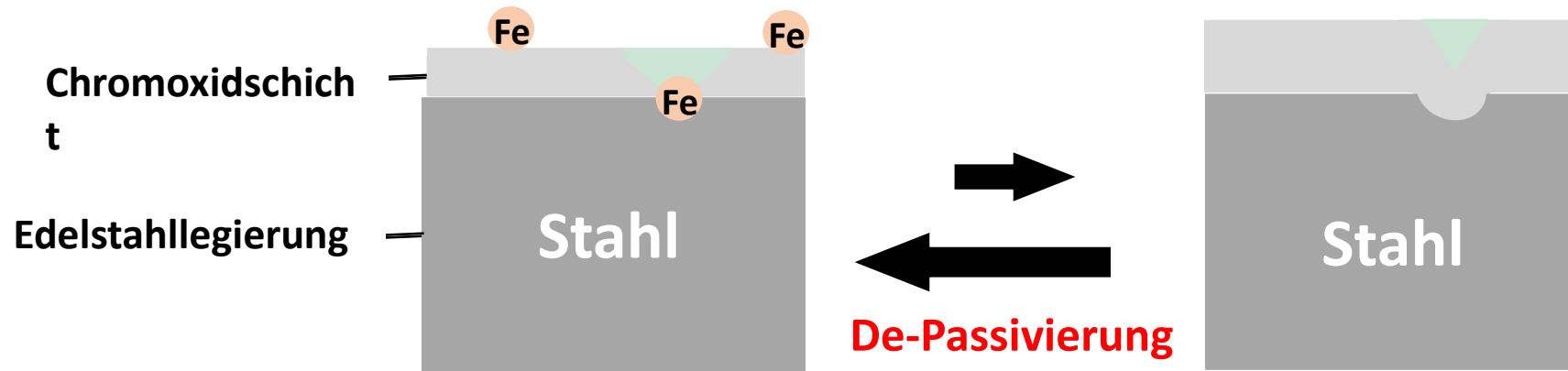
Ab einem Chromgehalt
von ca. 12% kann
Edelstahl eine vor
Korrosion schützende
Oxidschicht ausbilden.

Chemisch unterstützte Passivierung



- Entfernung von freiem Eisen durch z.B. Phosphorsäure, Zitronensäure
- Unterstützung der Oxidation von Chrom durch Oxidationsmittel, z.B. eine oxidierende Säure wie Salpetersäure

Im täglichen Gebrauch wird die Passivschicht angegriffen

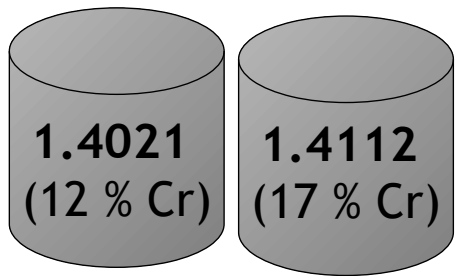


- Entfernung von Chrom durch Chloridionen (Blut ...), Reinstwasser (Sterilisation)
- Mechanische Beschädigung

Zweckbestimmung und Herstellbarkeit beeinflussen die Wahl der Edelstahllegierung und die Korrosionsbeständigkeit

Werkstoff-Nr. EN 10088-1	Chrom- gehalt	Werkstoff- Kurzname EN 10088-1	Härte In Rockwell ISO 6508-1	Einsatzgebiet Nach ISO 7153-1	Korrosions- beständigkeit
1.4021	12-13 %	X20Cr13	44-48	Diverse (Pinzetten, Zangen... keine Scheren)	Mindestgehalt an Chrom, um eine Passivschicht auszubilden
1.4112	17-18%	X90CrMoV18	52 - 60	Hohlmeissel, etc.	Relativ hoher Chromgehalt

Vergleich von zwei chemischer Passivierungsverfahren



Stahl-Coupons

14 x 8 mm

Polierte Oberfläche (1 µm)

**Alkalische
Reinigung**



70 °C, 10 min
1% Reiniger

Passivierung



85 °C, 30 min

Analytik



1. Passivierungs-Eigenschaften
2. Chemischer Aufbau
3. Oberflächeneigenschaften

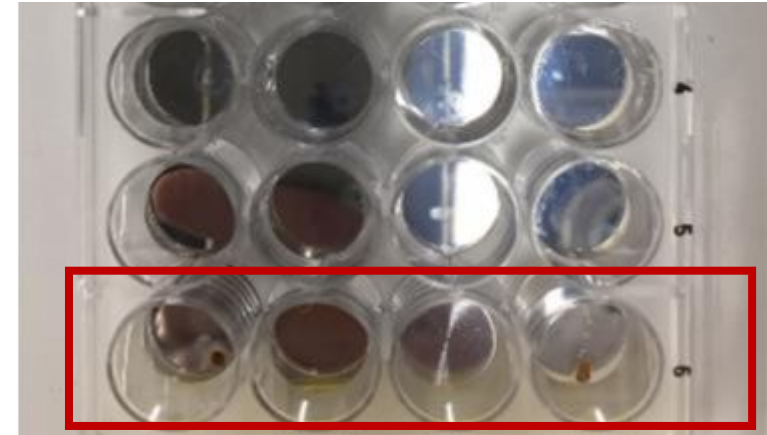
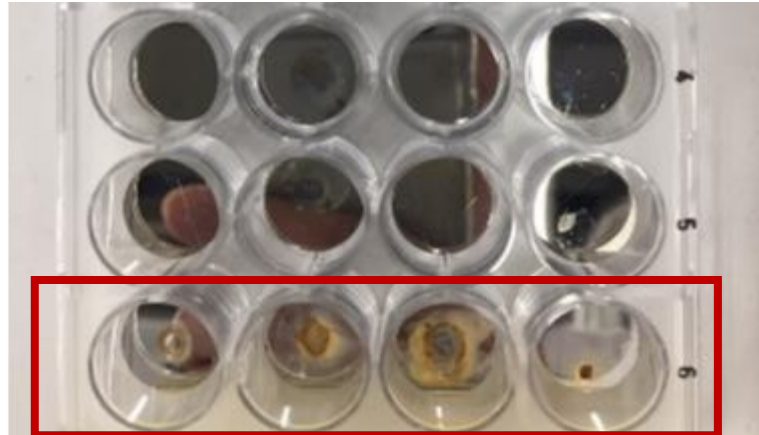
- a) Keine Passivierung
- b) Phosphor-/Salpetersäure
(2 % deconex® 34 GR)
- c) Zitronensäure (0.5 %)
(gleiche Stoffmenge an Säure)

Beschleunigte Korrosionstests

Salzsprühnebelprüfungen
(ISO 9227:2017)

1.4021 (12% Cr)

1.4112 (17% Cr)



Passiviert
Nicht
passiviert

(ca. 1000 h)
**Ergebnisse noch
nicht kommuniziert**

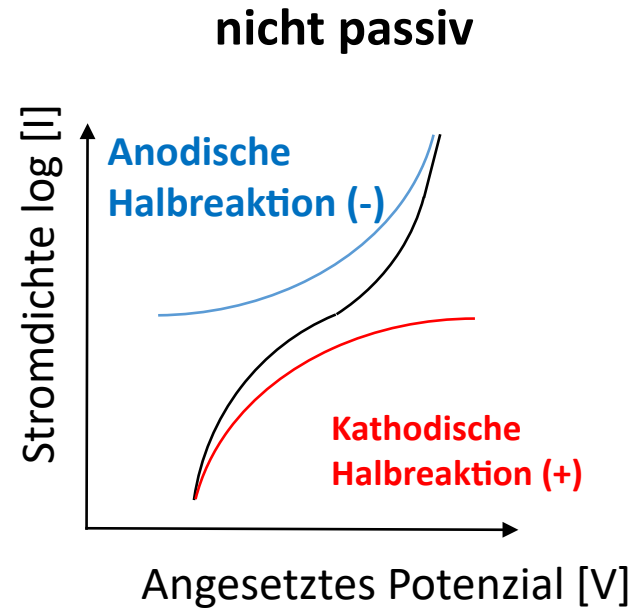
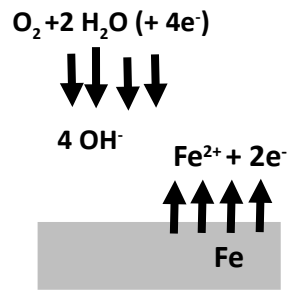
**Nicht passivierte Prüfkörper rosteten
bereits nach 1 h in physiologischer
Kochsalzlösung (0.9 % NaCl)**

Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit

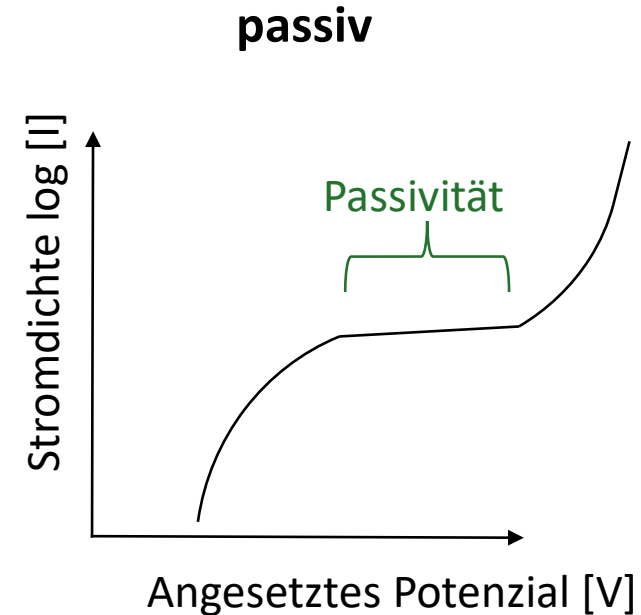
Potenzialmessungen

Kathodische Halbreaktion (+)

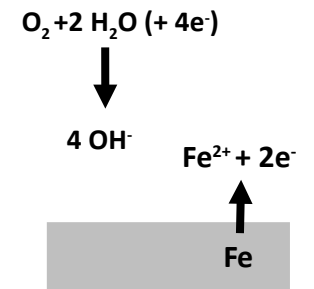
Anodische Halbreaktion (-)



Stromfluss steigt rapide an

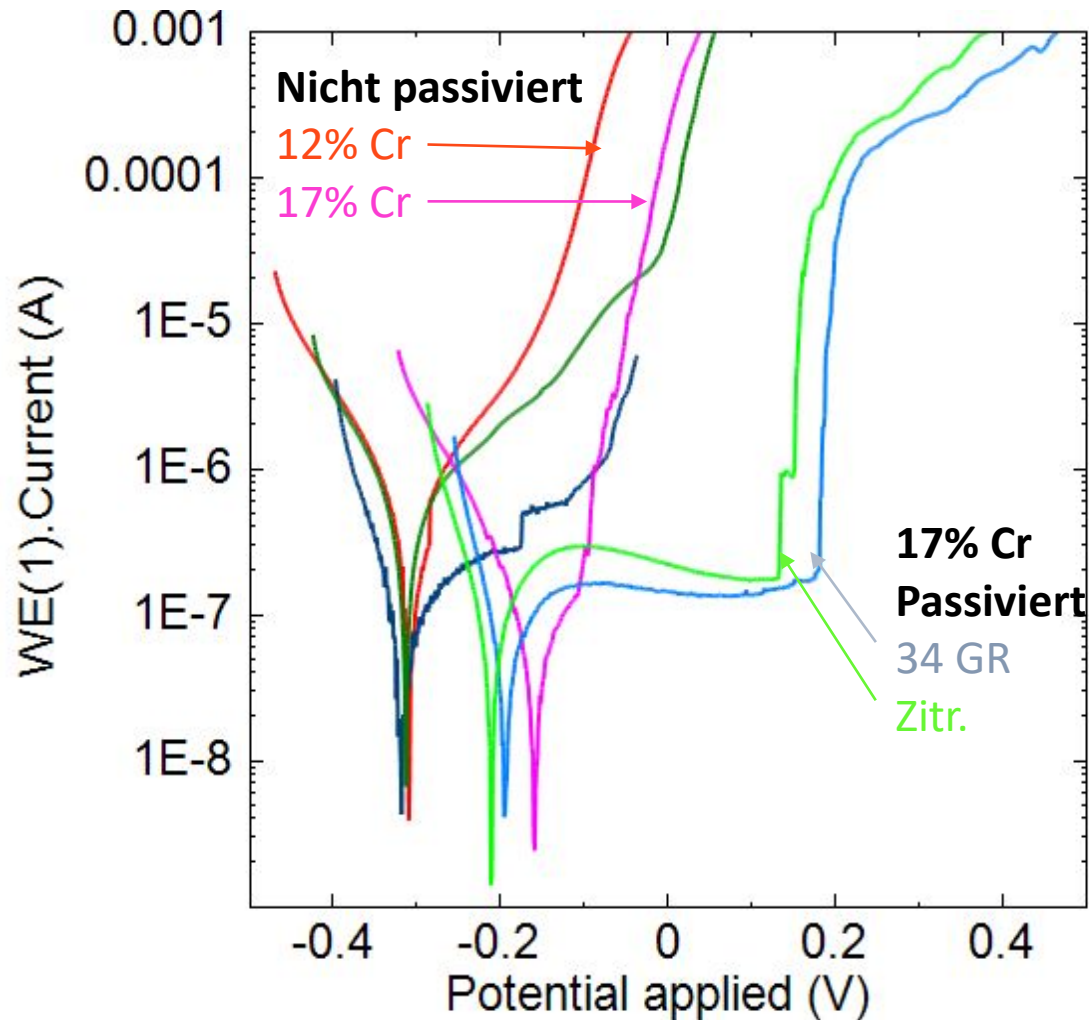


Stromfluss (Redox-Reaktion) ist verzögert



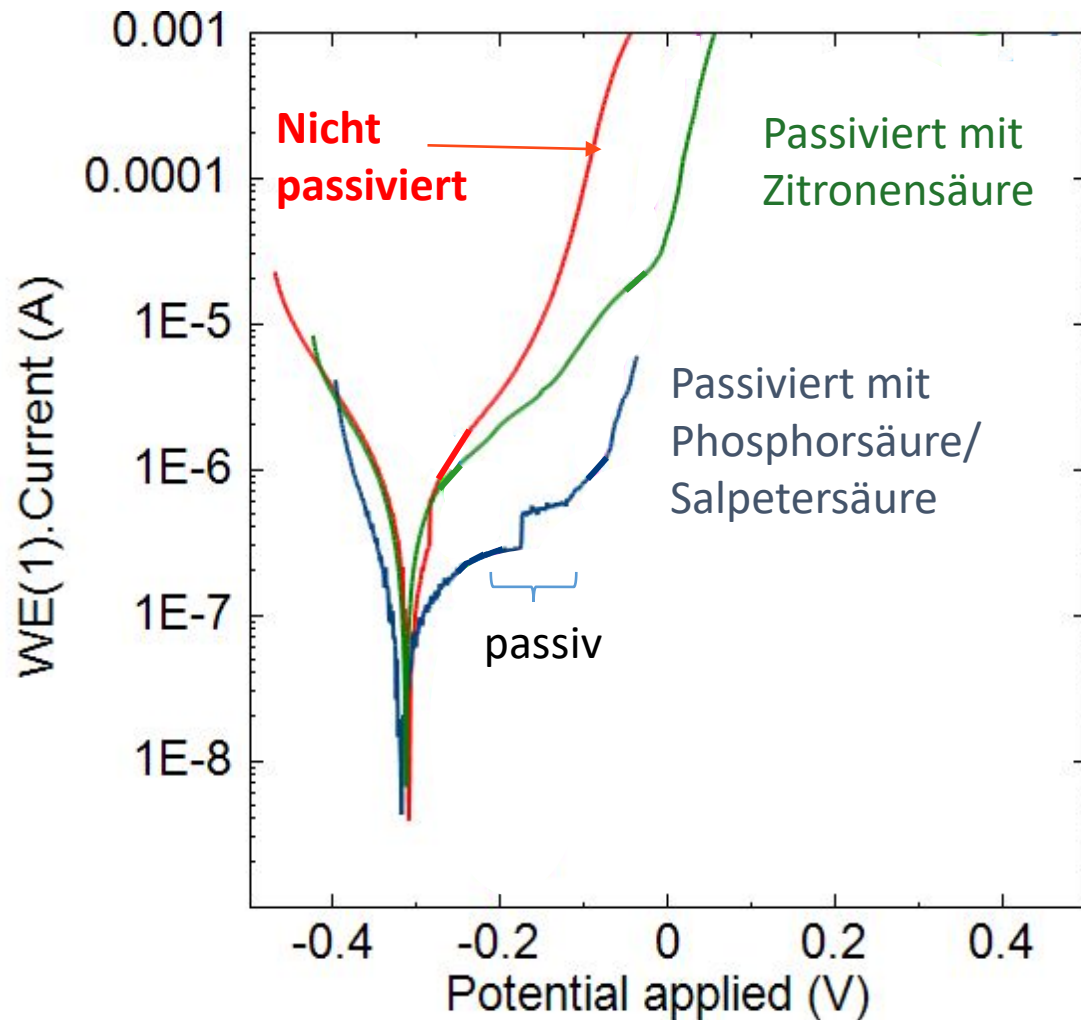
«Messung der Auflösung des Metalls anhand des Stromflusses»

Messung der Passivität durch Potenzialmessungen



- Nicht passivierte Prüfkörper (12% Cr, 17% Cr zeigten keinen Korrosionsschutz
- Legierung 1.4112 (17% Chrom): beide Verfahren passivieren vergleichbar gut

Messung der Passivität durch Potenzialmessungen

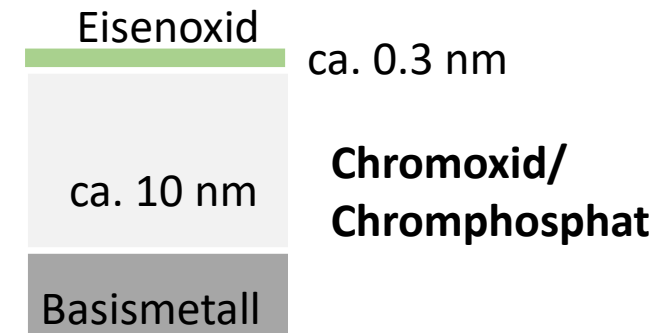
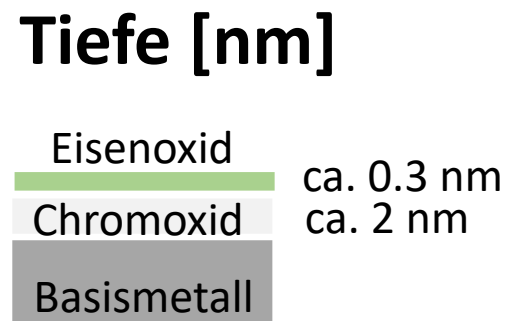
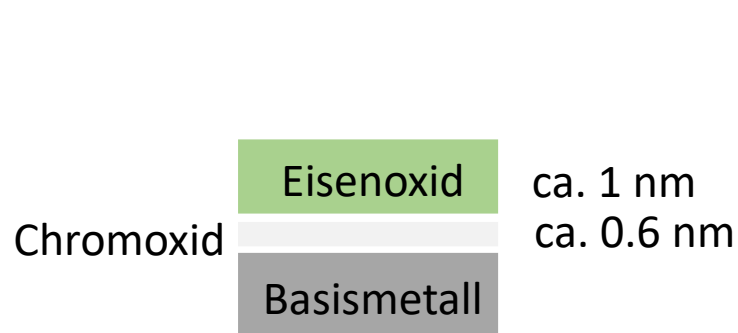
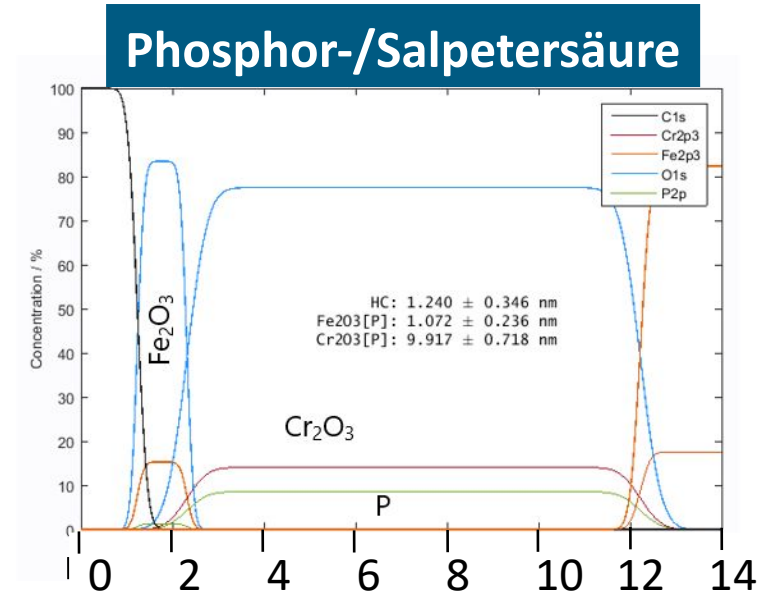
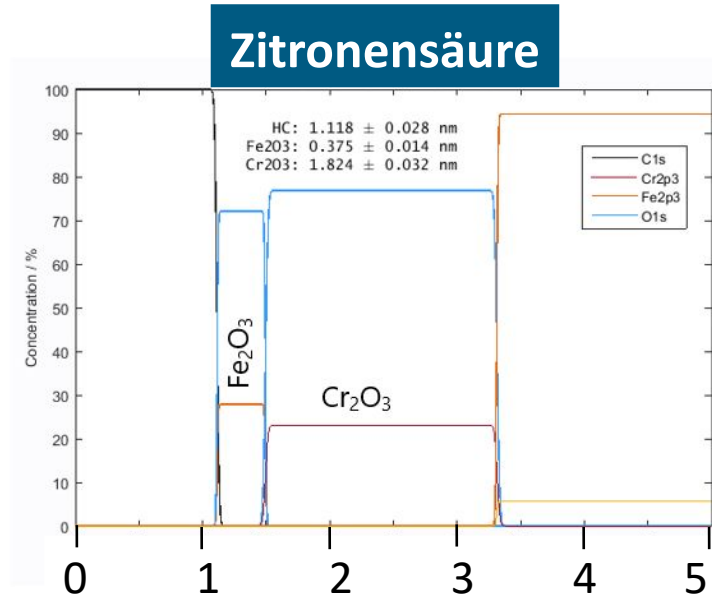
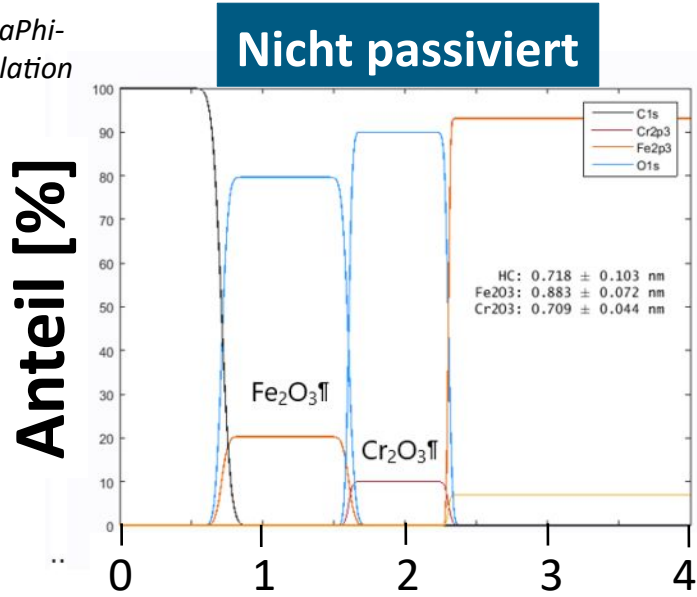


- **Legierung 1.4021 (12 % Chrom):** deutlich wirksamere Passivierung durch Phosphorsäure/ Salpetersäure

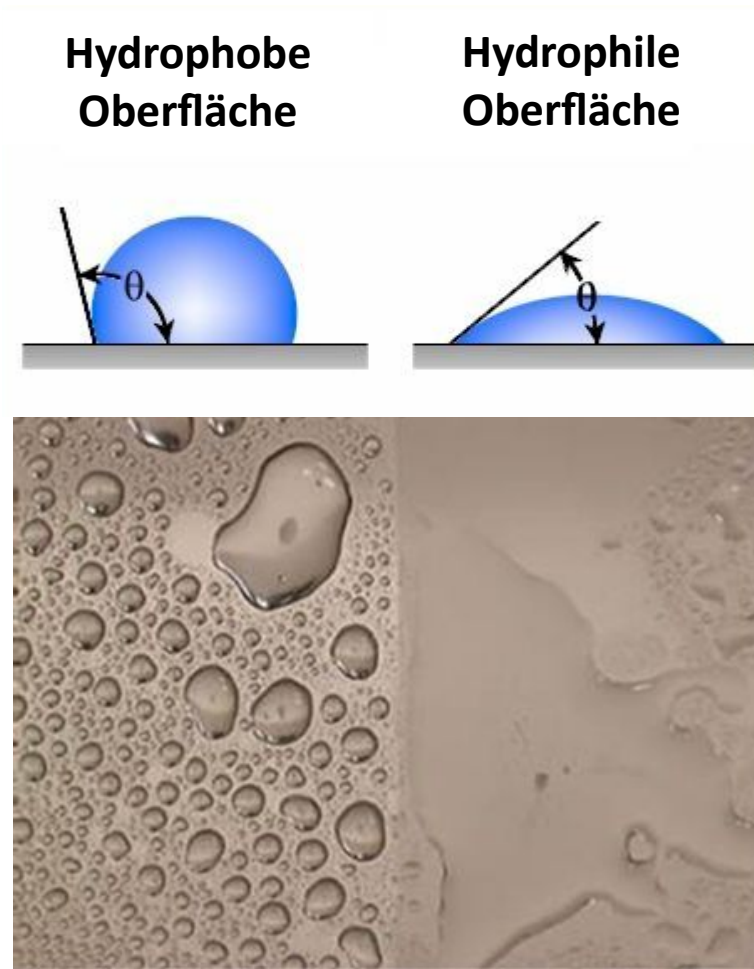
Die Passivierung mit Phosphor-/Salpetersäure erzeugte Stahl (12% C) eine ca. 5-fach dickere, anders aufgebaute Passivschicht

HAXPES - Messungen

StrataPhi-Simulation



Oberflächenveränderungen durch Passivierung: Messung des Wasserkontaktwinkels



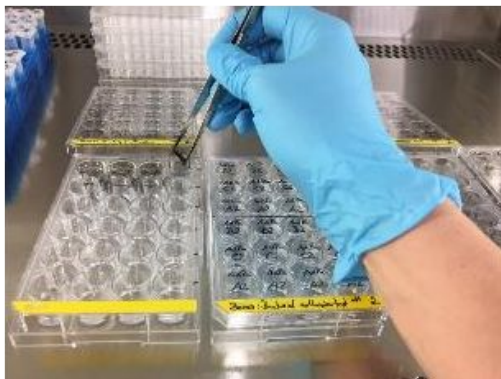
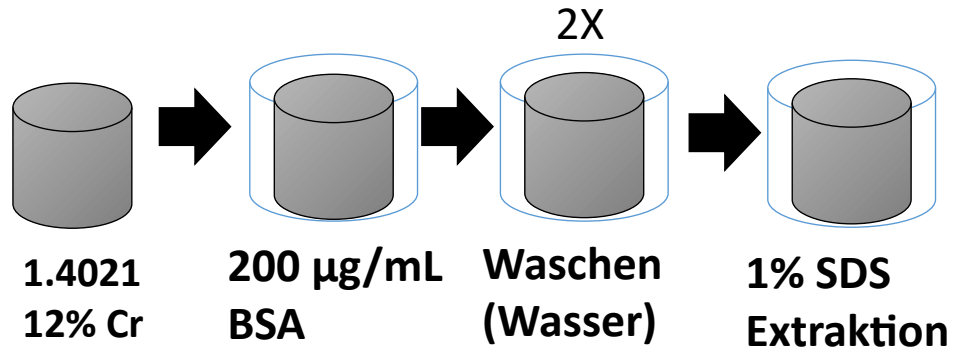
Probe	Passivierung	Frisch (°)	Nach 14d (°)
12% Cr	keine	57.5	69.1
	34 GR	37.4	49.7
	Zitr.	34.5	55.2

Ungenauigkeit $\leq \pm 0.4$; $n = 3$

➔ Verbesserte Trocknung im RDG?

Adhäsion von Blutprotein (BSA, Rinderserumalbumin)

Protein-Adhäsionstest

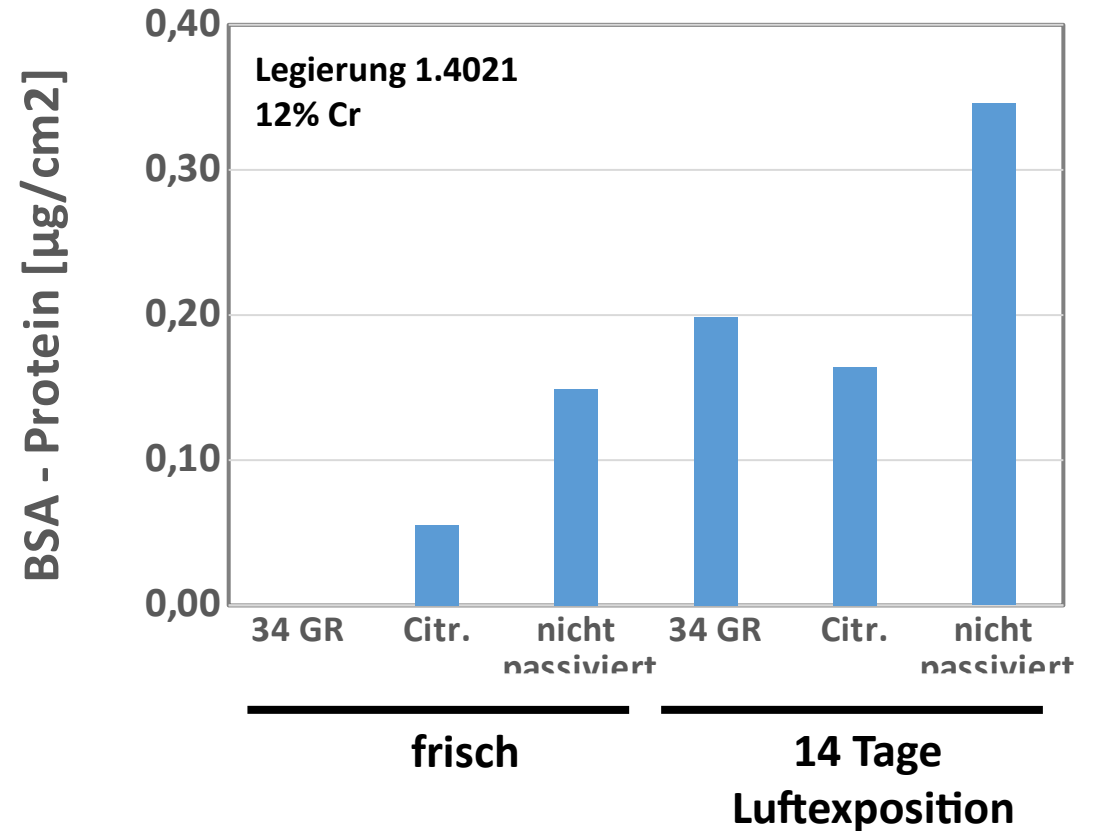


n = 3 technische Replikate

Micro BCA Protein Assay

A_{562nm} , (Arbeitsbereich 0.5
– 20 µg/mL)

Anheftung von Protein



Fazit

- Wasser spielt eine wichtige Rolle in der Adhäsion von Verunreinigungen
- Verbesserte Prozesse und leistungsfähige Reinigungschemie können den manuellen Arbeitsaufwand verringern
- Passivierung erhöht die Korrosionsresistenz
- Passivierung machte Oberflächen hydrophil, was einen Einfluss an die Anheftung von Verunreinigungen und ggf. Trocknung haben kann
- Die Passivierung mit Phosphorsäure/ Salpetersäure (deconex® 34 GR) ...
 - war bei 1.4021er Stahl (12% Chrom) deutlich wirksamer als Zitronensäure
 - erzeugte bei 1.4021er Stahl eine ca. 5-fach dickere und anders aufgebaute (Chromoxid/Chromphosphat-haltige) Passivschicht im Vergleich zu Zitronensäure

Danksagung

Olga Guseva (Empa)
Patrik Schmutz (Empa)
Qun Ren (Empa)
Stefanie Altenried (Empa)
Roland Hauert (Empa)

Stefan Mauerhofer (Borer)
Patrick Zurschmiede (Borer)

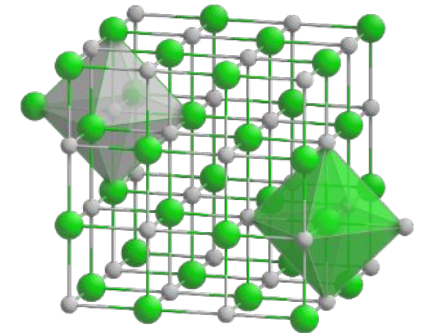
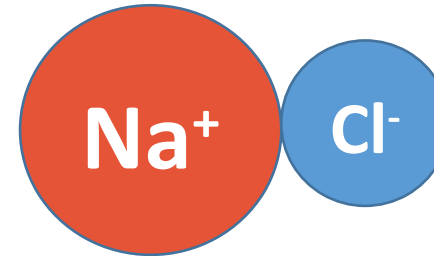


Matthias.Buhmann@borer.ch

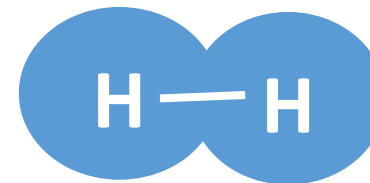
Intramolekulare Bindungen sind sehr stark

- **Ionische Wechselwirkungen:**

- Bsp.: $\text{Na}^+ \text{Cl}^- \rightarrow$ sehr hohe Festigkeit des Kristalls



- **Kovalente Bindungen = «Chemische Bindungen»**



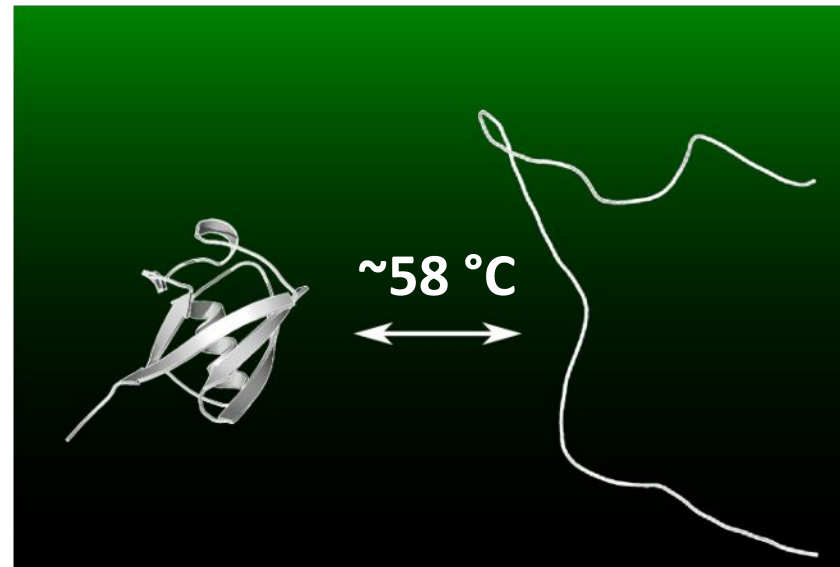
Proteine denaturieren beim Erhitzen, zumindest partiell aber auch beim Eintrocknen

**Natives
(gefaltetes)
Protein**



**Ungefaltetes
(denaturiertes)
Protein**

...can be cleaned
with (cold) water

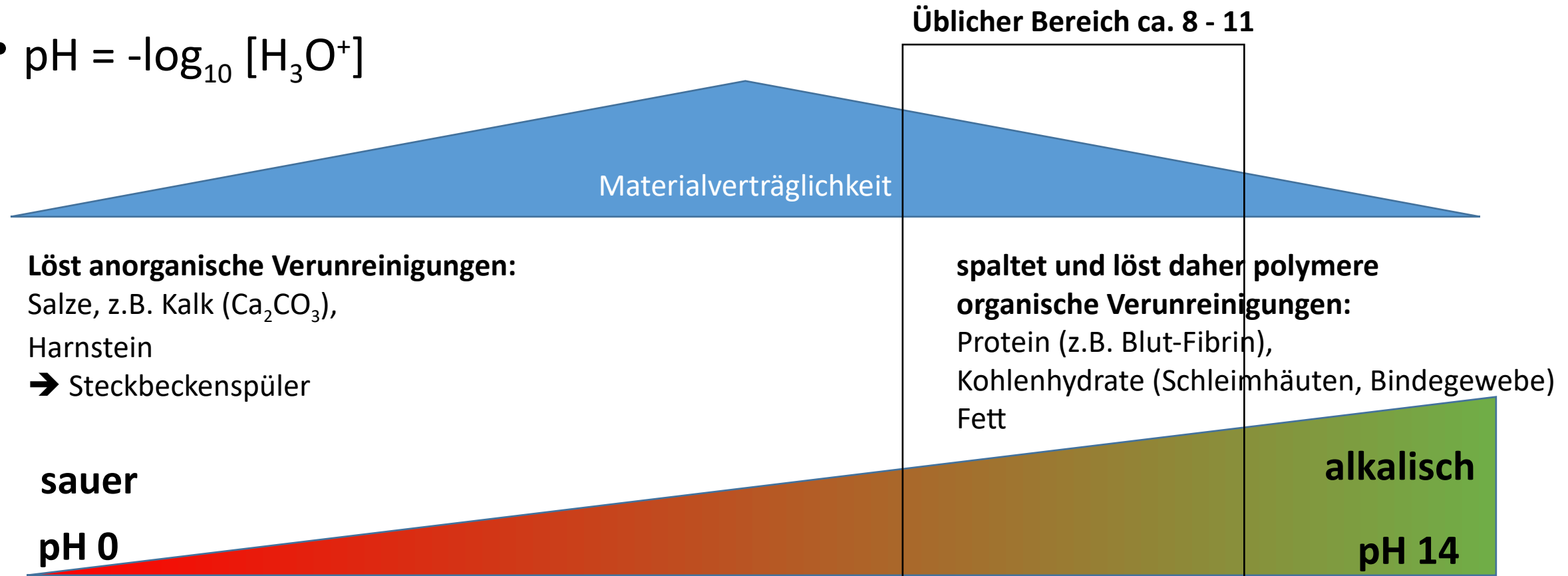


...needs
(enzymatic)
cleaner

➔ Eintrocknete Proteine lassen sich üblicherweise nicht einfach mit Wasser abspülen

Reinigungserfolg gegenüber Materialverträglichkeit

- $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$

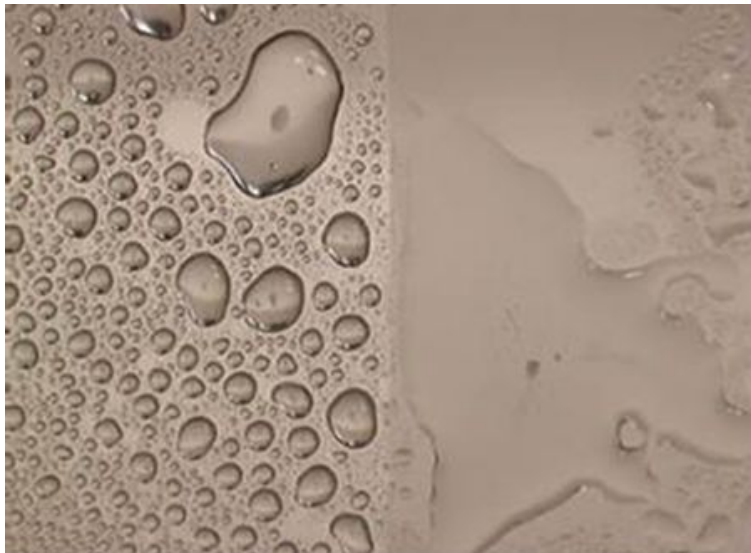


Ebenso: Temperatur, Zeit, Mechanik

Hydrophobe Wechselwirkungen bei der Anheftung von Verunreinigungen

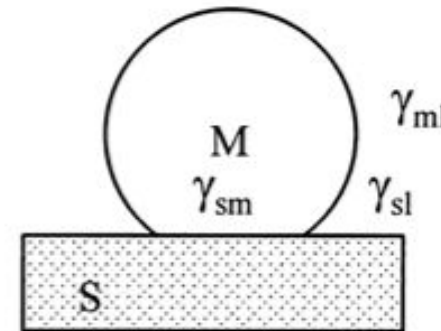
Hydrophobe Oberfläche

Hydrophile Oberfläche



Theoretische Berechnung der Neigung zur Adhäsion möglich

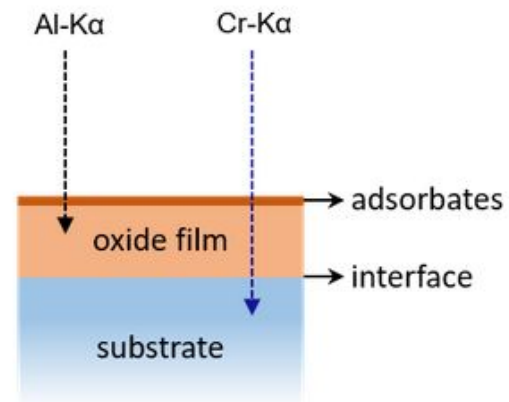
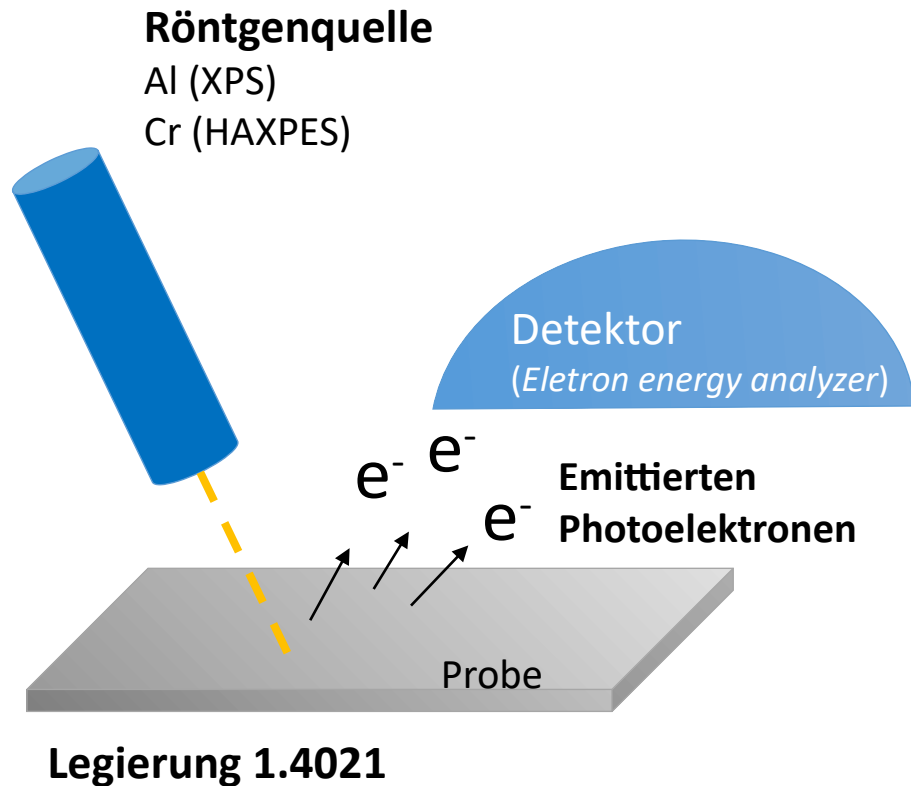
L



$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad \text{Young's Gleichung}$$

$$\Delta G_{adh} = \gamma_{sm} - \gamma_{sl} - \gamma_{ml}$$

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) und Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)



Quelle: Empa

XPS:

Al-Kα Röntgenquelle: Analyse der oberen 4 nm

HAXPES:

Cr-Kα Röntgenquelle (energiereicher): Analyse der oberen 20 nm