

Im Original veröffentlicht unter:

Walz, Elke; Gräf, Volker; Greiner, Ralf: Nanotechnologie - Eine Option für die Lebensmittelindustrie? Geforscht wird unter anderem an nanofibrillärem Fleischersatz. Fleischwirtschaft. Heft 4/2014 S. 58-60

Dies ist das Autorenmanuskript.

Endfassung verfügbar unter: <http://www.dfv-archiv.de>

## Nanotechnologie – eine Option für die Lebensmittelindustrie?

Walz, Elke; Gräf, Volker; Greiner, Ralf

Nanomaterialien bieten für die Lebensmittelindustrie einige interessante Anwendungsmöglichkeiten. Es ist zu erwarten, dass die Anzahl der Produktentwicklungen in diesem Bereich ansteigt. Einsatz finden soll die Nanotechnologie zur Herstellung von Produkten mit ernährungsphysiologischem Mehrwert, zur Verkapselung empfindlicher Inhaltsstoffe, zur Strukturierung von Lebensmittelbestandteilen sowie für Packstoffe mit verbesserten Eigenschaften. In welchem Umfang Nanomaterialien derzeit bereits im Einsatz sind, lässt sich nicht abschätzen. Wegen der beschränkten Kenntnisse über die Wirkung und den Verbleib synthetischer Nanomaterialien in Mensch und Umwelt wird deren Verwendung im Lebensmittel-sektor bislang kontrovers diskutiert.

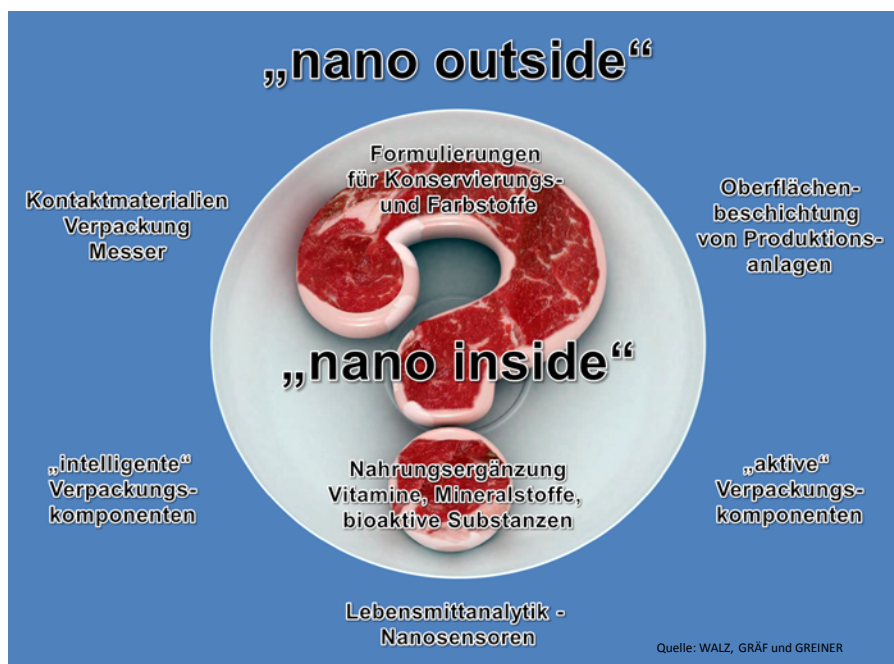


Abb. 1: Anwendungsmöglichkeiten der Nanotechnologie im Lebensmittelbereich

Inwieweit Nanomaterialien in der Lebensmittelindustrie zum Einsatz kommen, lässt sich nicht zuletzt deshalb schwer abschätzen, weil es derzeit, speziell für den Lebensmittelbereich, noch keine verbindliche, allgemeingültige Definition für den Begriff „nano“ bzw. „Nanomaterial“ gibt. Als Arbeitsdefinition wird bislang eine Empfehlung der EU 2011/696/EU (2011) verwendet, nach der unter Nanomaterialien „natürliche, bei Prozessen anfallende oder hergestellte Materialien (Partikel, Aggregate und Agglomerate) zu verstehen sind, wenn mindestens 50% (ggf. zwischen 1 und 50%) der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben, bzw. wenn deren volumenbezogene spezifische Oberfläche größer als 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> ist“. Weiterhin werden in dieser Empfehlung auch die Begriffe Partikel, Aggregate und Agglomerate bestimmt, wobei als Partikel nur sehr kleine Teilchen einer Substanz mit definierten physikalischen Grenzen gelten. In diesem Zusammenhang wird derzeit diskutiert, ob auch Emulsionströpfchen oder Mizellenstrukturen im Nanometermaßstab unter diese Definition fallen. Diese Begriffsbestimmung kann von der Kommission für Regulierungszwecke angepasst werden.

Ein Schritt in Richtung Kennzeichnung wurde mit der Lebensmittelinformationsverordnung (2011) versucht, die ab Ende 2014 zur Anwendung gelangen und nach der eine Kennzeichnung von synthetischen Nanomaterialien in Lebensmitteln Pflicht wird. Im Rahmen dieser Verordnung sollte eine Nanodefinition Anwendung finden, die für den Einsatzbereich „Lebensmittel“ angepasst wurde, dennoch viele Interpretationsmöglichkeiten offen lässt. Eine geänderte Fassung vom 12.12.2013 (2013), die insbesondere der Problematik der Nanodefinition Rechnung tragen sollte, wurde von den EU-Abgeordneten am 12.3.2014 im Parlament (2014) abgelehnt und mit der Forderung weiterer Überarbeitung an die Kommission zurückgewiesen.

Allerdings gilt für nanostrukturierte Materialien im Lebensmittelbereich die bestehende Verordnung, nach der Lebensmittel nur in Verkehr gebracht werden dürfen, wenn sie sicher sind (EG Nr. 178/2002, Abschnitt 4, Artikel 14(2002)).



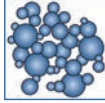

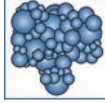



## Typen von Nanomaterialien und deren Herstellung

Prinzipiell denkbar im Lebensmittelbereich ist der Einsatz von Nanomaterialien direkt im Lebensmittel („nano-inside“) sowie in Lebensmittelkontaktmaterialien wie Typen von Nanomaterialien und deren Herstellung wie z.B. Verpackungen („nano-outside“) Produktionsanlagen und in Sensoren für die Lebensmittelanalytik (Abb. 1). Hergestellt werden die Materialien entweder durch mechanische Zerkleinerung größerer Strukturen („top-down“) oder durch den gezielten Aufbau komplexer Strukturen, ausgehend von Atomen oder Molekülen durch chemisch-enzymatische Methoden bzw. durch Selbstassoziation („bottom-up“)(GREINER, 2013).

In Abbildung 2 sind einige der Nanomaterialien, die in Zusammenhang mit Lebensmitteln diskutiert werden, aufgeführt. Gerade die anorganischen Materialien wie Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) und Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) sind im Mikrometermaßstab schon in langjährigem Einsatz als zugelassene Lebensmittelzusatzstoffe. Während ihrer Herstellung können sie als nanostrukturierte Primärpartikel vorliegen, die allerdings sofort agglomerieren und dann als mikrometergroße Aggregate zum Einsatz kommen. Elementares Silber ist in Lebensmitteln nur in Pulverform als Überzugstoff für Süßwaren/Pralinen und Liköre zugelassen. Kolloidales Silber ist in der EU weder zum Einsatz in Lebensmitteln oder als Nahrungsergänzungsmittel noch in Form als Nano-silber-Polymerkomposit in Verpackungen mit direktem Lebensmittelkontakt vorgesehen (VO (EG) 1333/2008, 10/2011, 1935/2004, na-no.DE-Report 2011). Der Einschluss von Lebensmittelinhaltsstoffen in Mikrokapseln zum Schutz gegen schädigende Umgebungsbedingungen findet derzeit breite Anwendung (DRUSCH, 2010). Eine neuere Technologie dagegen ist der Einschluss von Inhaltsstoffen in Mizellare Systeme aus oberflächenaktiven Stoffen (Emulgatoren) sowie in Nanoemulsionen. Verkapselt werden z.B. Coenzym Q10, Benzoe-, Sorbin- und Zitronensäure, Vitamine, Sojaisoflavone, Carotinoide, Omega-3-Fettsäuren, Phytosterol. Vorteile dieser Solubilisate sind neben ihrer größeren Beständigkeit gegenüber Milieubedingungen und Umwelteinflüssen ihre Transparenz sowie die Möglichkeit, lipophile Stoffe in wässrige Lebensmittel wie z.B. Vitamin E in Säften oder Wellnessgetränke einzubringen, bzw. hydrophile Stoffe wie das Antioxidans Ascorbinsäure in Öle (WEBER, 2010).

## Nanomaterialien in Lebensmittelverpackungen

Neben einem mechanischen Schutz der Lebensmittel während Distribution und Lagerung dienen Verpackungen dem Schutz der Lebensmittel vor qualitätsschädigender UV-Strahlung und Mikroorganismen. Gleichzeitig soll die Verpackung den Austausch von Gasen zwischen Umgebung und Lebensmittel verhindern oder zumindest vermindern. Alle diese Eigenschaften sollen durch den Einsatz von Nanomaterialien an den Verpackungsoberflächen bzw. im Packstoff verbessert werden. Entwickelt wurden für diese Zwecke verschiedene Nanoadditive wie z.B. Nano-Titannitrid und Nano-Silber sowie Nanokomposite, die aus einem Polymer und einem Ton-Füllstoff (z.B. nanoskalige Bentonitplättchen in Nanoton/Nanoclay) bzw. Nano-Cellulosefasern oder Siliziumdioxid bestehen. Weitere Anwendungen sind Gasbarrieren aus Silizium- bzw. Titanoxidbeschichtungen, die auf Oberflächen aufgedampft werden sowie nanoskalige Stärke als Klebstoff (DE AZEREDO, 2009; LGL, 2012).

Material	Struktur	Potentieller Einsatz	Material	Struktur	Potentieller Einsatz
anorganisch			organisch		
Metalle und Metalloxide (Silber*, Eisenoxid*, Titandioxid*)	Einzelpartikel 	Packmittel Farbstoff Überzugstoff	Emulsionen	Disperses System zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten 	Schutz von Inhaltsstoffen durch Verkapselung
Calciumoxid* Magnesiumoxid*	Agglomerate 	Säureregulator Trennmittel	SLN (Solid-Lipid-Nanoparticle)	Feste Lipidpartikel 	Verbesserung der Löslichkeit und Bioverfügbarkeit
Siliziumdioxid*	Aggregate 	Füllstoff, Trägerstoff Trennmittel	Liposomen	Vesikel aus membranbildenden Molekülen 	kontrollierte Freisetzung von Inhaltsstoffen aus Kapseln
Nanoton	nanoskalige Bentonitplättchen	Kompositpackstoff	Mizellen	Struktur aus grenzflächenaktiven Stoffen 	
*Als Lebensmittelzusatzstoff ohne Größenangabe zugelassen; liegen i.d.R. in aggregierter Form im Mikrometermaßstab vor			Komplexe aus Oligosacchariden	Konische Nanostruktur (innen hydrophob, außen hydrophil) 	Einschluss hydrophober Substanzen (Vitamine, Bitterstoffe)

Quelle: WALZ, GRÄF und GREINER

Abb. 2: Beispiele für anorganische und organische Nanostrukturen

## Anwendungen speziell in der Fleischverarbeitung

Speziell für die Fleischwirtschaft könnten folgende Anwendungen eine zentrale Rolle spielen:

- Solubilisate mit Konservierungsmitteln, Vitaminen, Antioxidantien, Omega-3-Fettsäuren
- Etherische Öle (Rosmarin) in Form von Nanoemulsionen als antimikrobielle Substanzen
- Elektrosponning/Strukturierung von Proteinen zur Herstellung von Fleischersatz
- Verpackungen mit verbesserten Barriereigenschaften, antimikrobiellen Eigenschaften und/oder UV-Schutz
- Verpackungen mit Indikatoren für Verderbniserreger
- „intelligente“ Tinte als Sauerstoffindikator an der Innenseite von Verpackungen

Solubilisate, das heißt wirkstoffbeladene Mizellen, stehen seit einigen Jahren kommerziell zur Verfügung. Für den Einsatz in Wurst und Fleischwaren werden Sorbin-/Benzoessäurepräparate zur Konservierung angeboten, die gegenüber konventionellen Produkten besser wasser- und fettlöslich sind sowie den Vorteil der Einsetzbarkeit über einen weiten pH-Bereich bieten. Aufgrund ihrer positiven ernährungsphysiologischen Eigenschaften wird auch die Anreicherung von Wurst/Fleischwaren mit bioaktiven Stoffen wie Omega-3-Fettsäuren oder Coenzym Q10 propagiert. Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit und der hohen Oxidationsanfälligkeit gerade von Omega-3-Fettsäuren ist deren Einsatz in komplexen Medien problematisch; ein Funktionalisieren der Stoffe in mizellarer Form soll prinzipiell auch einen Einsatz in Lebensmitteln möglich machen. Eine weitere Form dieser Strukturen stellen Formulierungen dar, die eine lipophile Komponente wie z.B.  $\alpha$ -Tocopherol, sowie gleichzeitig einen hydrophilen Wirkstoff, z.B. Ascorbinsäure enthalten können und für den Einsatz in Ölen und der Produktion von Wurst und Fleischwaren Verwendung finden können. Nanoverkapselte etherische Öle z.B. Rosmarinöl können als antimikrobielle Wirkstoffe eingesetzt werden (BALDIC et al., 2013; BOSKOVIC, 2013).

Eine neue Technik in Zusammenhang mit der Produktion von Fleischersatzprodukten ist das Elektrosponnen von Proteinen zu definierten nanofibrillären Strukturen. Ziel ist es hierbei Proteinfasern zu erzeugen, die nach Vernetzung für den Aufbau faseriger Strukturen mit fleischartiger Textur verwendet werden können (NIEUWLAND, 2013). Auch wenn die Nanotechnologie im Bereich der Verpackung empfindlicher Lebensmittel zukünftig interessante Möglichkeiten bieten kann, so beschränkt sich derzeit der Einsatz im Wesentlichen auf Nanokomposite aus Nanoton- bzw. Silikatpolymeren. Neben den Kunststoff-Getränkeflaschen mit verbesserten Barriereigenschaften ist eine Nanokompositfolie kommerziell erhältlich. Viele Entwicklungen im Bereich von verbesserten Packstoffen, sowie aktiven Packstoffkomponenten und Indikatoren sind in der Entwicklungsphase bzw. nur als Prototypen erhältlich (BMBF, 2011; BRODY et al., 2008; SILVESTRE et al., 2011).

## Resümee

Die Nanotechnologie bietet für den Lebensmittelbereich interessante Anwendungsmöglichkeiten, die bislang allerdings von der Industrie nur zögerlich umgesetzt werden. Dies kann zum einen an der Unsicherheit bezüglich der Regulierung von Nanomaterialien in Lebensmitteln und Kontaktmaterialien liegen, zum anderen jedoch auch an der eher negativen Einstellung der Verbraucher zum Einsatz solcher Materialien in Lebensmitteln. Die Industrie selbst gibt an, in Deutschland Lebensmitteln keine anorganischen Materialien in Nanogröße gezielt zuzusetzen (BfR, 2012). Es ist jedoch davon auszugehen, dass organische Nanokapseln, Verwendung finden.

## Literatur

EMPFEHLUNG DER KOMMISSION vom 18. Oktober 2011 zur Definition von Nanomaterialien (Text von Bedeutung für den EWR) (2011/696/EU)

Verordnung (EU) Nr. 1169/2011 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 25. Oktober 2011 betreffend die Information der Verbraucher über Lebensmittel

Delegierte Verordnung (EU) Nr. 1363/2013 DER KOMMISSION vom 12.12.2013 zur Änderung der Verordnung (EU) Nr. 1169/2011

Entschließungsantrag des Europäischen Parlaments vom 5.2.2014 zu der delegierten Verordnung der Kommission vom 12.12.2013 (C(2013)8887).

Verordnung (EG) Nr. 178/2002 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 28. Januar 2002 zur Festlegung der allgemeinen Grundsätze und Anforderungen des Lebensmittelrechts, zur Errichtung der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit und zur Festlegung von Verfahren zur Lebensmittelsicherheit.

Greiner, R. et al. (2013): Kleine Teilchen – große Wirkung. Nanomaterial im Lebensmittelsektor. Nanotechnologie aktuell 2014, 102-105.

Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Lebensmittelzusatzstoffe

Verordnung (EU) Nr. 10/2011 der Kommission vom 14. Januar 2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen.

Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Oktober 2004 über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen.

nano.DE-Report 2011, (Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Bonn, 2011)

Drusch, S. (2010): Investition in wertgebende Inhaltsstoffe - Mikroverkapselte Lebensmittelinhaltsstoffe und deren Einsatz in der Fleischwarenherstellung. Fleischwirtschaft 11/2010.

Weber, H. (Hrsg.) (2010): Nanotechnologie in der Lebensmittelindustrie. Weber (Hrsg), Behr's Verlag

De Azeredo, H.M.C. (2009): Nanocomposites for food packaging applications. Food Research International 42, 1240-1253.

Nanomaterialien in Lebensmitteln und Verbraucherprodukten - Anwendungsbereiche, Analytik, rechtliche Rahmenbedingungen. Band 24 der Schriftenreihe Gesundheit und Umwelt, Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL), September 2012.

Baltić, M.Z., et al. (2013): Nanotechnology and its potential applications in meat industry. Tehnologija mesa 54, 2: 168.

Bošković, M. (2013): Use of essential oils in order to prevent foodborne illnesses caused by pathogens in meat. Tehnologija mesa 54, 1: 14.

Nieuwland, M. (2013): Food-grade electrospinning of proteins. Innovative Food Science and Emerging Technologies 20, 269-275.

BMBF Branchendialog Nanopackaging - Nanotechnologie und Neue Materialien für die Verpackungsindustrie, 2011, Langowski, H.-Chr. : Potenziale der Nanotechnologie für Innovationen in der Verpackungsindustrie.

Brody, A.L., et al. (2008): Innovative food packaging solutions. Journal of Food Science 73, 8: R107-R116.

Silvestre, C., D. Duraccio, and S. Cimmino (2011): Food packaging based on polymer nanomaterials. Progress in Polymer Science, 2011. 36(12): 1766-1782.

Bundesinstitut für Risikobewertung 2012: Fragen und Antworten zur Nanotechnologie.