

Lebensmittelverpackung und -kennzeichnung

Teil 5 aus „Neue Verfahren und Techniken bei der
Lebensmittelherstellung und Lebensmittelversorgung“



Impressum

Herausgeber, Medieninhaber und Hersteller:
Bundesministerium für Gesundheit und Frauen, Sektion II
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Autorinnen und Autoren:

Ao. Univ.-Prof. DI Dr. Emmerich Berghofer
Ass. Prof. Univ. Doz. Dr. Mag. Regine Schönlechner
DI Julia Schmidt

Für den Inhalt verantwortlich:

Ao. Univ.-Prof. DI Dr. Emmerich Berghofer

Cover-Foto:

Magdalena Amann; Idee: Madeleine Gromann und Magdalena Amann

Druck:

Kopierstelle des BMGF, Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Internet:

Dieser Auszug Teil 5 sowie die gesamte Studie stehen als Download auf der Website des BMGF unter www.bmgf.gv.at zur Verfügung.

Erscheinungstermin:

Studie: Juli 2015 / Auszug Teil 5: Mai 2016

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	2
2. Neuartige Verpackungslösungen und Verpackungsmaterialien.....	3
2.1. Verpackung unter modifizierter Atmosphäre.....	3
2.1.1 EMAP-Verpackungen.....	5
2.1.2. Gasaustausch [GEPP (<i>gas-exchange preservation packaging</i>)] (SCHUTZ-GASVERPACKUNG).....	5
2.1.3. Aktive Verpackungen.....	7
2.1.3.1. Klassische Absorber- oder "Sachet"-Technologie.....	7
2.1.3.2 Funktionelle Beschichtungen – „going natural nano“.....	8
2.1.3.3. Anpassungsfähige Verpackungsmaterialien.....	9
2.1.4 Intelligente Verpackungen.....	10
2.2 "Natürliche" & bioabbaubare Verpackungen.....	12
2.2.1. Basismaterialien für bioabbaubare Verpackungsmaterialien.....	12
2.2.2. Zusätze zu bioabbaubaren Verpackungsmaterialien.....	14
2.2.3. Essbare Überzüge auf Lebensmitteln (<i>edible films/coatings</i>).....	14
2.3 Nanostrukturierte Verpackungsmaterialien.....	16
2.3.1. Warum Nanostrukturen in Verpackungsmaterialien?.....	16
2.3.2. Konsumentenakzeptanz.....	18
2.3.3 Risiken.....	18
2.4 Spezielle Verfahren für spezielle Verpackungsmaterialien.....	19
2.5 Spezielle Verpackungsmaterialien für spezielle Verfahren.....	19
2.6 Rechtliche Aspekte von Lebensmittelkontaktmaterialien.....	21
3. Technische Neuerungen in der Lebensmittel-kennzeichnung.....	22
3.1. Anforderungen der Lebensmittelinformationsverordnung (LMIV).....	22
3.2. Laser etching (<i>Laser engraving</i>).....	22
3.3. Weiterentwicklung des Bar-Codes, QR- Codes etc.....	23
4. Literatur.....	25

1. Einleitung

Fast alle Lebensmittel, die es im Supermarkt gibt, sind in irgendeiner Form verpackt. Aufgrund dieser großen Bedeutung der Lebensmittelverpackung in der heutigen Form der Ernährungsversorgung wird im Rahmen dieser Studie auch kurz auf dieses Thema eingegangen. Eine umfassende Behandlung dieses Bereiches ist aber hier nicht möglich.

Die Bedeutung der Verpackung geht heutzutage deutlich über den ursprünglich reinen Schutz vor grober Beschädigung beim Transport hinaus. Vielmehr soll sie empfindliche Güter bestmöglich vor dem Verderb schützen und damit auch zur Reduktion von Lebensmittelabfall beitragen. Außerdem soll eine zweckentsprechende Verpackung das Auftreten von Erkrankungen durch Lebensmittel (\Rightarrow *food borne diseases*) verringern.

Die Verpackungsforschung hat zudem die Verpflichtung, als gesundheitsschädlich und/oder umweltschädlich (nicht nachwachsend, nicht abbaubar) erkannte Materialien durch Alternativen so weit als möglich zu ersetzen.

Das Aufkommen neuer Lebensmittelverarbeitungstechniken (siehe Teil 4) bringt neue Herausforderungen an die Verpackungen mit sich. Beispielsweise fordern die Trends zu „*minimally-processed food*“, sowie die Hochdruckbehandlung neue Verpackungslösungen. Deshalb ist der Verpackungsbereich nicht isoliert zu betrachten, sondern als eine notwendige und sinnvolle Ergänzung zu den in Teil 4 beschriebenen, haltbarkeitsverlängernden Techniken anzusehen.

Die Verpackung dient auch immer mehr zur umfassenden Information der Verbraucherinnen und Verbraucher bezüglich des Inhalts, dessen aktuellen Zustandes, der Inhaltsstoffe, des Nähr- und Energiewertes und trägt Warnhinweise. Dazu sollen Verpackungen trotz optimaler Schutzwirkung möglichst transparent sein, Frischezustandsinformationen anzeigen und alle relevanten Inhaltsangaben in ausreichender Größe enthalten, sowie zusätzliche Informationen über die Herkunft der Rohstoffe bzw. Lebensmittel liefern.

Darüber hinaus kann die richtige Wahl und das Aussehen der Verpackung ganz wesentlich die Erstkaufentscheidung beeinflussen.

Im Folgenden werden noch weniger bekannte Lösungen kurz beschrieben, aus denen neuartige Verpackungen zusammengesetzt sind bzw. sein könnten, um den oben genannten Anforderungen nachzukommen.

2. Neuartige Verpackungslösungen und Verpackungsmaterialien

2.1. Verpackung unter modifizierter Atmosphäre

Bei pflanzlichen Rohstoffen, die noch eine Stoffwechsellätigkeit aufwiesen, also noch „atmen“, ist eine vollkommen (gas)dichte (Kunststoff-)Verpackung mit dem wesentlichen Nachteil assoziiert, dass die entstehenden Atmungsgase nicht ausreichend abgeföhrt werden können. Das manifestiert sich u.a. in kondensiertem Wasserdampf (beschlagene Folie bis zur „Wasserlake“) in der Verpackung, was an sich einen optischen Makel darstellt. Bedeutender ist aber, dass freies Wasser [= hoher Wasseraktivität (a_w -Wert)] die Vermehrung der Verderbnis erregenden MO-Flora deutlich beschleunigt und das Pflanzengewebe selbst durch Sauerstoffmangel in einen anaeroben Gärungsstoffwechsel übergeht. Das föhrt letztendlich zum beschleunigten Verderb des Inhalts. Um diese Vorgänge zu vermeiden, können grundsätzlich folgende Methoden eingesetzt werden.

A) Variation bzw. Austausch der Anteile der drei Hauptatmosphärenbestandteile (Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxid)

- **MAS (modified atmosphere storage) und MAP (modified atmosphere packaging):** Ersatz einzelner Luftbestandteile eines Lagerhauses bzw. in einer Verpackung durch verschiedene Gasmischungen. Es erfolgt keine weitere Kontrolle der Atmosphäre.
- **EMAP (equilibrium modified atmosphere packaging):** Der Erhalt einer Restsauerstoffkonzentration und die Anhebung des Kohlendioxids in einer Verpackung werden durch die Verwendung semipermeabler Verpackungstoffe erreicht (**PASSIVE METHODE**).
- **CAS (controlled atmosphere storage) und CAP (controlled atmosphere packaging):** Bei dieser Methode wird die Atmosphäre laufend kontrolliert und reguliert (**AKTIVE METHODE**).

B) Entfernung bzw. Zusatz von Reifungsmitteln [z.B. Entfernung bzw. Bindung des Reifungsgases Ethylen in einem Lagerhaus oder in einer Verpackung, damit das Pflanzengewebe nicht so schnell reift; oder der Zusatz von Ethylen in eine Atmosphäre um unreif geerntetes Obst während des Transportes oder der Lagerung zu reifen (z.B. Reifung von grün geernteten Bananen während des Schifftransportes).

C) Zusatz von Antikeimungsmitteln (z.B. Zugabe von Chlorpropham in die Lageratmosphäre zur Verhinderung der Kartoffelkeimung)

Nicht atmende, also prozessierte bzw. verarbeitete Lebensmittel lassen sich ebenfalls unter modifizierter Atmosphäre lagern beziehungsweise verpacken. In diesem Fall stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung:

D) Gasaustausch GEPP (gas-exchange preservation packaging) (⇒ SCHUTZ-GASVERPACKUNG)

E) Komplette Entfernung der Atmosphäre (⇒ Vakuum) aus der Verpackung

- Vakuumverpackung (*vacuum packaging*)
- VSP (*vacuum skin packaging*)

F) Bindung des Rest-Sauerstoffs in einer evakuierten Verpackung (⇒ AKTIVE VERPACKUNG)

D) Zusatz bakteriozider (z.B. Ozon) bzw. bakteriostatischer (z.B. Kohlendioxid) Gase oder Stoffe (z.B. Ethanol) vor der Abpackung in die Verpackung, bzw. Freisetzung in der Verpackung während der Lagerung (⇒ AKTIVE VERPACKUNG)

AKTIVE VERPACKUNGEN

sind Verpackungen, die gezielt mit dem Füllgut in Wechselwirkung treten und damit die Haltbarkeit und/oder die Qualität des Füllgutes während der Lagerung verbessern. Aktive Verpackung bedeutet also grundsätzlich folgende Vorgangsweisen:

- 1: Aktive Regelung der Zusammensetzung der Kopfraumatmosphäre
- 2: Aktive Regelung der Verpackungspermeabilität
- 3: Aktive Abgabe qualitätserhaltender Stoffe an das Füllgut (z.B. Ethanol)
- 4: Aktive Aufnahme qualitätsmindernder Stoff aus dem Füllgut oder dem Verpackungskopfraum (z.B. Sauerstoffabsorber)

INTELLIGENTE VERPACKUNGEN

Dieser Begriff taucht immer häufiger in der Fachliteratur auf. Darunter sind Verpackungen zu verstehen, die einen Zusatznutzen aufweisen, der über die reinen Verpackungsaufgaben hinausgeht. Typische Beispiele sind Verpackungen, die einen Funk-Chip (RFID) integriert haben. Diese Verpackungen können berührungslos von einer Station detektiert werden. Damit ist es etwa möglich, dass alle in einen Einkaufswagen befindlichen Produkten beim Durchfahren an der Kassa automatisch erfasst werden, und das mühsame Scannen an der Supermarktkasse entfällt. Dies bringt große Einsparungen (Zeit, Geld) mit sich und kann auch zur Diebstahlsicherung in Supermärkten eingesetzt werden. Ein anderes Beispiel ist eine Geflügelverpackung, die einen Detektor für Salmonellen enthält. Tritt während der Lagerung eine unerwünschte Vermehrung von Salmonellen im Geflügel auf, verfärbt sich ein in die Verpackung eingearbeiteter Chip (z.B. von Grün auf Rot) und zeigt damit an, dass das Lebensmittel nicht mehr genießbar ist (DIALOG-FORUM CHEMIE, 2015).

Intelligente Verpackungen können folgende, diagnostische und Indikatorfunktionen haben:

- Gas/Leckage
- Zeit/Temperatur
- Frische

Handel und Verbraucher können so einfach an dem Indikator erkennen, ob im Füllgut ein kritischer Grenzwert bereits überschritten wurde (FRAUNHOFER-INSTITUT, 2015).

Einige der oben angeführten, rot markierten Verpackungsstrategien werden im Folgenden etwas eingehender behandelt.

2.1.1 EMAP-Verpackungen

Im Gegensatz zur gezielten Veränderung der Atmosphäre in einer Verpackung (MAP) erfolgt beim EMAP-Verfahren (*equilibrium modified atmosphere packaging*) die Veränderung passiv durch die Atmung des Gewebes selbst. Der Sauerstoff in der Verpackung wird durch die Atmung reduziert. Die Kunststoffverpackung wird nun so gestaltet, das zwar ein Teil des veratmeten Sauerstoffs in die Verpackung nachdiffundieren kann, aber nicht in dem Ausmaß wie er verbraucht wird. Insgesamt wird sich also während der Lagerung in der Verpackung eine Erniedrigung der Sauerstoffkonzentration einstellen.

Bei der Atmung wird Kohlendioxid gebildet. Dieses kann zwar teilweise durch die Verpackung nach außen diffundieren, aber nicht in dem Ausmaß, wie es gebildet wird. Die Konzentration an Kohlendioxid steigt deshalb in der Verpackung.

Insgesamt gesehen, werden sich also in der Verpackung eine geringere Sauerstoffkonzentration und eine erhöhte Kohlendioxidkonzentration einstellen. Dadurch wird die weitere Atmung des Gewebes zwar gewährleistet, allerdings auf einem geringen Niveau. Die atmenden Lebensmittelrohstoffe, bleiben damit länger im Frischezustand und verderben nicht. Diese Art der Verpackung gewinnt insbesondere mit dem Aufstreben der Gruppe der *fresh-cut*-Obst-/Gemüseprodukte, bei denen die Zellatmungsrate durch die vergrößerte Oberfläche erhöht ist, zunehmend an Bedeutung.

Die verzögerte Nachdiffusion des Sauerstoffs und die verzögerte Hinausdiffusion von Kohlendioxid kann durch Verbundkunststofffolien mit entsprechenden Pemeabilitätseigenschaften erreicht werden. Da jeder pflanzliche Rohstoff (Obst oder Gemüse) andere Atmungsraten aufweist, ist die Einstellung der Permeabilität auf diesem Weg sehr mühsam und aufwändig. Deshalb kommt immer mehr die Methode der Mikroperforation der Kunststoffverpackungsfolien zum Tragen. So werden bereits seit geraumer Zeit mikroperforierte Folien (z.B. „P-Plus[®]“, Slidlaw Packaging, UK) genutzt, die einen ausreichenden Gasaustausch bei geringer Kontaminationsgefahr ergeben. Die Gaspermeabilität wird dabei über Anzahl und Größe der Mikroporen geregelt.

Voraussetzung für eine optimale Funktion der EMAP-Verpackung ist aber, dass Art und Anzahl der Mikroporen an die jeweilige Atmungsrate des Lebensmittels angepasst sind, die sich je nach Produkt, Oberfläche, Temperatur etc. stark unterscheiden können. Um diese optimale Anpassung an jeden Rohstoff zu gewährleisten, hat die Fa. PerfoTec (PERFOTEC, 2015) ein patentiertes System entwickelt. Dabei wird vorerst rasch die Atmungsrate der zu verpackenden Ware ermittelt. Darauf basierend errechnet eine Software, wie viele Mikroporen für die rasche Einstellung einer modifizierten Atmosphäre erforderlich sind. Mittels eines Lasers werden dann die optimale Anzahl und Größe der Mikroporen in jeder Verpackung erzeugt. Die Funktionsweise dieses Systems kann auch in einem YouTube Video betrachtet werden (<http://youtu.be/kyAtGaZ3jsU>).

2.1.2. Gasaustausch [GEPP (*gas-exchange preservation packaging*)] (SCHUTZ-GASVERPACKUNG)

Mit dieser Verpackungsart werden prozessierte, also verarbeitete Lebensmittel abgepackt. Sie ist zwar mittlerweile schon über die gesamte Lebensmittelbranche sehr weit verbreitet. Dennoch soll sie hier erwähnt werden, um einen umfassenden Einblick über die wesentlichen Verpackungstechnologien zu sichern, und die Basis immer wiederkehrender medialer Diskussion hierüber zu erklären. Bei dieser Methode wird die uns natürlich umgebende Luft, bestehend aus ca. 78 % Stickstoff, ca. 21 % Sauerstoff, etwa 0,037 % Kohlendioxid, sowie vernachlässigbaren Mengen

Edelgasen, durch eine auf die Bedürfnisse des jeweiligen Lebensmittels angepasste Gasatmosphäre ausgetauscht. Technisch passiert das durch Evakuierung der Packung, darauffolgendes Begasen mit der optimierten Gasmischung und dichtes Wiederverschließen. Die bedeutendste Intention dahinter ist es, durch den möglichst vollständigen Ausschluss des Sauerstoffs Oxidationsreaktionen (\Rightarrow Fettverderb, Farbverluste, Vitamin/Aromaverluste), sowie die Entwicklung unerwünschter Mikroorganismen zu verhindern. Die Zugabe bakteriostatischer Gase unterstützt letzteren Punkt noch.

Im Allgemeinen wird also der Sauerstoff durch andere Gaskomponenten ausgetauscht - man spricht von „*low-oxygen MAP*“. Ersetzt wird oft durch den inerten Stickstoff, der mit dem Lebensmittel kaum interagiert, sowie Kohlendioxid. Letzteres hat neben der Verdrängung des Sauerstoffs auch einen gewissen antimikrobiellen (bakteriostatischen) Effekt. Dabei sind allerdings zwei Aspekte zu beachten:

- a) Der Effekt von Kohlendioxid ist nur unter Kühlung deutlich, zumal sich nur unter Kühltemperaturen eine entsprechende Löslichkeit der Kohlensäure ergibt
- b) Der antimikrobielle Effekt von Kohlendioxid beschränkt sich auf aerobe Keime, während das Wachstum anaerober Keime, worunter viele pathogene wie z.B. Clostridien fallen, ab gewissen Konzentrationen sogar gesteigert werden kann.

Für diverse Produktgruppen, Verpackungsmaterialien, Lagertemperaturen etc. sind mittlerweile maßgeschneiderte Konzepte und dazu passende Gasmischungen kommerziell erhältlich. Beispielsweise bietet die Firma Lindegas derartige Konzepte unter der Marke MAPAX© an. Weitere, hierorts bekannte Anbieter von Schutzgasmischungen sind Air Liquide und Messer Gase; in der Verpackungstechnik kommt Multivac (D) eine Vorreiterrolle zu.

Während es im Normalfall das Ziel ist, oxidative Einflüsse, also Sauerstoffeinfluss hintanzuhalten, wird im Fleischbereich die sogenannte *high-oxygen-MAP* zur Verpackung von Frischfleisch benutzt. Der Grund dafür ist, dass unter völlig sauerstofffreier Atmosphäre rohes Fleisch sich in der Verpackung grau verfärbt. Die schlachtfrische, hellrote Färbung ist auf den im Blut und letztlich im Muskelfleisch gelösten Sauerstoff begründet („Durchblutung“), welche natürlicherweise nach dem Tod, also dem Wegfall der Durchblutung, in eine Braun/Graufärbung übergeht. Um die konsumentenseitig mit Frische assoziierte, schlachtfrische Färbung aufrechtzuerhalten, aber sehr wohl pathogene, anaerobe Keime weitgehend zu hemmen (also die Wahrscheinlichkeit von Lebensmittelinfektionen zu reduzieren), wird durch *high-oxygen MAP* der Sauerstoffgehalt auf 60-80 % in der Verpackung erhöht. Der restliche Anteil der Atmosphäre in der Verpackung ist Kohlendioxid. Allerdings wird dabei in Kauf genommen, dass sauerstoffinduzierte Reaktionen [z.B. rasches Zähwerden durch Oxidation des Muskelfleisches und Ranzig werden des Fettes (kurzum: der eigentliche sensorische Verderb)] beschleunigt werden. Diese Tatsache wird u.a. auch von der Organisation Foodwatch (2010) kritisiert. Dieser raschere sensorische Verderb kann dazu führen, dass die sogenannten TBARS-Werte (Maß für die Ranzigkeit) in vielen untersuchten Supermarktfleischproben die geschmacklich wahrnehmbare Grenze von 2 µg/g bereits überschritten haben (Foodwatch, 2010). Obgleich dies allgemein bekannt ist, scheint diese Art der Fleischverpackung seitens des Gesetzgebers, sowie der Konsumentinnen und Konsumenten weitgehend akzeptiert zu sein. Die Kennzeichnung muss lediglich durch „unter Schutzgasatmosphäre verpackt“ erfolgen und selbst wenn „mit Sauerstoff angereichert“ verpflichtend wäre, würde das die Kaufentscheidung kaum beeinflussen, weil das Wort Sauerstoff eher positiv besetzt ist (Foodwatch, 2010). Eine alternative Möglichkeit zu Sauerstoff, um den Rotton von Fleisch zu erhalten, wäre der Zusatz von Kohlenmonoxid (CO). Letzteres ergibt allerdings nicht den frischen Rotton, sondern eine kirschrote Farbnote durch Bildung von Carboxymyoglobin. Der Zusatz von 0,3-0,5 % CO in die Verpackungen für Frischfleisch wurde durch den wissenschaftlichen Ausschuss der EFSA (SCF, 2001) unter Kühlung als unbedenklich eingestuft und somit in die Positivliste der Lebensmittel-

Kontaktmaterialien aufgenommen. Es wurde jedoch im Gutachten darauf hingewiesen, dass bei unsachgemäßer Lagerung der Sichtbeweis für Schimmel verdeckt werden kann (SCF, 2001).

Ein weiteres, relativ neues Schutzgas ist das Edelgas Argon, welches eine ähnliche Molekülgröße wie Sauerstoff aufweist, aber eine besserer Löslichkeit, Geschmacks- und Geruchlosigkeit und ein vollkommen inertes Verhalten besitzt. Es ist jedoch teurer, und seine vereinzelt publizierten Vorzüge sind noch nicht ausreichend bestätigt.

2.1.3. Aktive Verpackungen

Im Fall der aktiven Verpackung kann der Zustand des LM im Wesentlichen durch aktive Abgabe bestimmter Substanzen aus der Verpackung an das Füllgut oder Aufnahme von bestimmten Substanzen durch die Verpackung aus dem Füllgut beeinflusst werden. Die zur Aufnahme/Abgabe fähigen Substanzen können entweder in Form von kleinen Säckchen bzw. Beuteln (*Sachets*) im Innenraum der Verpackung liegen (siehe Kap. 2.1.3.1), direkt im Verpackungsmaterial integriert sein, oder letzteres damit beschichtet sein (siehe Kap. 2.1.3.2). Eine gezielte Anpassungsfähigkeit der Materialeigenschaften an gegebene Umweltbedingungen fällt ebenfalls in diesen Bereich (siehe Kap. 2.3.1.3).

2.1.3.1. Klassische Absorber- oder "Sachet"-Technologie

Absorptionsmittel werden dabei in Form von Pulver enthaltenden Säckchen ("Sachets") innerhalb der Verpackung platziert. Diese Vorgangsweise ist in vielen Ländern (z.B. Japan) sehr weit verbreitet. In Einzelfällen finden sich diese Säckchen auch in europäischen Lebensmittelpackungen. Die Verbreitung dieser Applikationsform ist allerdings in der EU sehr gering. Einerseits wahrscheinlich deshalb, weil die Akzeptanz der Bevölkerung von "Chemiesäckchen" mit der Aufschrift „*do not eat*“ verständlicherweise gering ist. Andererseits ist der Vorteil dieser Beutel viel zu wenig bekannt und ihr Einsatz macht das Produkt teurer. Dieselben Substanzen in die Verpackung zu integrieren oder in sogenannte, aus dem Fleischbereich bereits gut bekannte Kissen (*pads*) einzubringen, ist hier der elegantere Weg.

Sauerstoffabsorber

Sauerstoffabsorber binden den (Rest-)Sauerstoff in der Verpackung durch eine chemische Reaktion, um oxidationsempfindliche Lebensmittelbestandteile dadurch zu schützen. Bei den gängigen Sauerstoffabsorbern handelt sich meist um Eisenpulver oder zweiwertige Eisenverbindungen [z.B. Eisen(II)oxid], die bei Sauerstoffkontakt zu einer dreiwertigen Eisenverbindung [z.B. Eisen(III)oxid] oxidiert werden. Zusätzlich kann eine Enzymmischung beigelegt werden, welche die chemische Reaktion einleitet (BERGMAYER et al., 2010). Beispiele für kommerziell verfügbare Sauerstoffabsorber sind:

- O-Buster® (Dessicare Ltd., US) – Sachets mit Eisenpulver
- FreshMax™ (Multisorb technologies Inc., US) - Aufkleber (Labels), die Eisenpulver enthalten
- SHELPLUS® O₂ (Albis Plastic GmbH, D) - Eisenpulver in Verpackungsfolie integriert

Ethylenabsorber

Ethylen-Absorptionsmittel können entweder in Form von Sachets, die Kaliumpermanganat (KMnO_4) enthalten, oder in Form von Zeolithen, die in die Verpackungsfolie eingearbeitet sind, eingesetzt werden. Ethylenabsorber sind im Wesentlichen für Obst- und Gemüseprodukte interessant, weil durch die Bindung des entstehenden Reifungsgases Ethylen alle Reifungsprozesse verlangsamt und dadurch Verderbsprozesse unterdrückt werden können. Kaliumpermanganat etwa oxidiert Ethylen zu Acetat und Ethanol. Bei dieser Reaktion ändert sich die Farbe des Absorptionsmittels von violett zu braun.

Beispiele für kommerzielle verfügbare Ethylenabsorber sind:

- Evert-Fresh® (Evert-Fresh Co., USA) - LDPE-Folie mit einem Gas-absorbierenden Mineral namens oya (ähnlich Zeolithe) imprägniert
- Orega plastic film® (Cho Yang Heung San Co., Korea)
- Peakfresh® (Peakfresh Products, Australia)

Feuchtigkeitsabsorber

Eine zu hohe Feuchtigkeit im Inneren von Verpackungen - etwa durch schlechte Wasserhaltekapazität bei Fleisch und/oder zu hohe Atmungsaktivität von Obst/Gemüse - assoziiert mit kondensierendem Wasserdampf ist eine bedeutende Verderbsursache im Lebensmittelbereich. Feuchtigkeitsabsorber binden, meist mittels Silicagel in Säckchen, überschüssige Feuchtigkeit. Eine weitere Applikationsform sind Pad-Einlagen aus vernetzten Polyacrylaten, welche in der Lage sind, bis zum 500-fachen ihres Gewichts an Feuchtigkeit aufzunehmen (z.B. Luquasorb® FP800, BASF).

Kohlendioxidabsorber

Kohlendioxidabsorber werden eingesetzt, um eine Gasdruckbildung innerhalb der Verpackung durch Entfernung von Kohlendioxid zu verhindern. Ein CO_2 -Absorptionsmittel kann entweder aus physikalischen Absorbenten, wie z.B. Zeolithen oder alternativ aus chemischen Absorbenten [z.B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$] aufgebaut sein. Hierbei reagiert beispielsweise Calciumhydroxid mit Kohlendioxid zu Calciumcarbonat. Im Prinzip kommt diese Methode nur bei einem Produkt zum Tragen, nämlich bei vakuumverpackten Röstkaffee. Beim Rösten der Kaffeebohnen entsteht Kohlendioxid, welches in den Bohnen verbleibt und erst während der Lagerung ausgast. Das Vakuum in der Verpackung wird dabei aufgehoben.

2.1.3.2 Funktionelle Beschichtungen – „going natural nano“

Bereits seit geraumer Zeit bekannt und viel genutzt ist die grundsätzliche Möglichkeit der Beschichtung herkömmlicher Verpackungsmaterialien. Dabei werden hydrophobe Materialien bzw. Schichten auf das Verpackungsmaterial aufgebracht, um ein Beschlagen zu verhindern (sogenannte *anti-fog* Folien).

Um den Sauerstoffeinfluss zu reduzieren, und damit oxidative Qualitätsminderungen (wie Bräunungsreaktionen oder der Abbau von Vitaminen) zu verhindern, werden oftmals teurere Polymere wie Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) als Barrierematerial eingesetzt. Neuer ist in die-

sem Zusammenhang der Trend in Richtung aktiver Beschichtungen zur Erfüllung antimikrobieller und antioxidativer Funktionen beim Verpackungsinhalt, wobei vermehrt natürliche Substanzen dafür verwendet werden. So wurde beispielsweise am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV (Freising, D) im Rahmen des EU-Projektes „Wheylayer“ eine Mehrschicht-Sauerstoff-Barriere aus dem Reststoff Molke entwickelt, womit sich Umweltschutz mit Wirtschaftlichkeit verbinden lässt (WHEYLAYER, 2015).

Daneben wurde die Sinnhaftigkeit des Einsatzes der Partikel in Nanoform zur Verbesserung der Funktionalität, Stabilität und Transparenz erkannt (siehe Kap. 2.3). Aufgrund ihrer Reaktivität benötigt man bei Nanopartikeln keine ganze Schicht, sondern es genügt diese in eine Schicht einzubringen, bzw. diese damit zu überziehen (\Rightarrow coaten). (siehe dazu auch Kap. 2.2.3 und Kap. 2.3.)

Daneben ist ein relativ neuer kreativer Ansatz die Beschichtung mit den als „natürlich geltenden“, weil von Milchsäurebakterien produzierten Antibiotika Nisin und Lacticin, sowie dem aus Eiern gewinnbaren Enzym Lysozym (zugelassenes als Konservierungsmittel für Käse - E 1105).

2.1.3.3. Anpassungsfähige Verpackungsmaterialien

Neben den Trends Richtung Natur und Nano wird auch die Weiterentwicklung der „konventionellen“ Kunststoffverpackungsmaterialien betrieben. Ein Beispiel dafür sind Spezialfolien der Firma Landec Corporation, welche Materialien unter dem Markennamen Intelimer Polymers® entwickelt hat. Diese Polymere sind durch die Fähigkeit gekennzeichnet, Eigenschaften wie Durchlässigkeit, Adhäsion, Viskosität oder spezifisches Volumen als sinnvolle Reaktion auf Temperaturänderungen anzupassen. Eine Temperaturerhöhung kann beispielsweise für *fresh-cut*-Gemüseprodukte eine deutliche Steigerung der Zellatmungsaktivität bewirken, welche mit entsprechender Gas- und Wasserdampfbildung einhergeht. Der Einfluss der Spezial-Verpackung auf das Füllgut kann nun durch die Erhöhung der Durchlässigkeit der Folie erfolgen. Das trägt nämlich zur Abfuhr des Wasserdampfes bei, um letztlich eine Feuchtigkeitsbildung durch Kondensation in der Verpackung und einen damit verbundenen rascheren mikrobiellen Verderb zu verhindern. Chemisch gesehen bestehen diese Materialien aus langkettigen, auf einem Fettalkohol basierenden Polymerketten, deren Basiszustand kristallin ist. Eine erhöhte Temperatur induziert ein Aufschmelzen der Seitenketten, was in einem gasdurchlässigeren, amorphen Zustand resultiert (siehe Abb. 5.2.1). In der *Breathe-way*-Technologie® nutzt Landec diesen Intelimer-Mechanismus in einem Verpackungskonzept, das genau diese Gasdurchlässigkeit bei Temperatursteigerung zum Thema hat. Damit lässt sich in gewissen Grenzen eine optimale Regelung der Gaszusammensetzung innerhalb von Verpackungen bewerkstelligen.

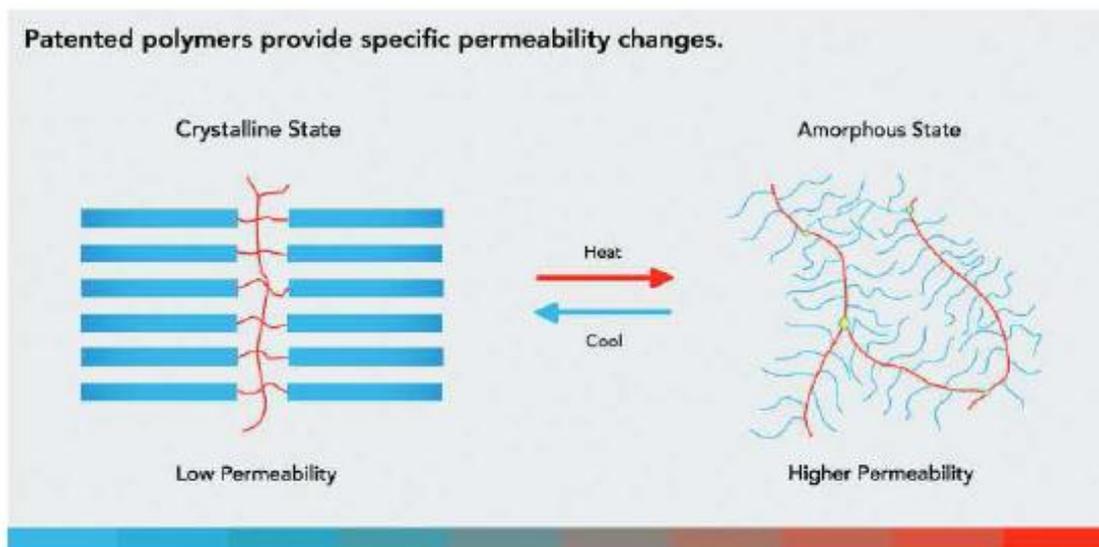


Abb. 5.2.1: Schematische Darstellung der Funktion eines Intelimer Polymers® (Landec Corporation, 2009)

2.1.4 Intelligente Verpackungen

Unter intelligenten Verpackungen versteht man Verpackungen, welche mit Indikatoren bzw. Sensoren versehen sind, welche Information über die Qualität des Inhalts bzw. über qualitätsbeeinflussende Faktoren liefern. Diese Indikatoren bzw. Sensoren können alternativ in der Verpackung integriert sein, an der Außenseite platziert werden oder sich im Verpackungsinnen befinden. Die „Intelligenz“ ergibt sich im Wesentlichen aus der „Kommunikation“ mit der Außenwelt.

Im Bereich der Indikatoren unterscheidet man grundsätzlich zwischen indirekten und direkten Indikatoren. Erstere sind beispielsweise Gasindikatoren. Diese sind dazu bestimmt, die Atmosphäre um das Lebensmittel zu messen, also etwa den Sauerstoff- bzw. Kohlendioxidgehalt. Damit lassen sich beschädigte Packungen erkennen, oder Schlüsse über die Intensität der Atmung des Lebensmittels (etwa für Gemüse) ziehen. Die Sichtbarmachung erfolgt für sämtliche Indikatoren im Allgemeinen durch Farbänderungen. So reagiert z.B. in einem Sauerstoffindikator der enthaltene Redoxfarbstoff Methyleneblau mit Sauerstoff, was mit einer Farbänderung einhergeht. Auch sogenannte TTIs (*time-temperature-indicators*), welche Rückschlüsse über eine etwaige Unterbrechung der Kühlkette zulassen, fallen in die Kategorie der indirekten Indikatoren. Beispiele für kommerziell erhältliche TTIs sind MonitorMark™ (3MTM (DE)), Timestrip®, TimestripPic (UK), Fresh-Check® (LifeLines (USA)), Checkpoint® (Vitsab (S)), OnVu™ (Freshpoint BASF (CH)). Obwohl es diese Temperaturindikatoren schon seit vielen Jahren gibt, werden sie in der Praxis kaum eingesetzt. Das mag einerseits auf Kostengründe zurückzuführen sein, oder weil keine Interesse besteht gesicherte Informationen über die Einhaltung der Kühlkette zu erhalten.

Direkte Indikatoren sind sinngemäß mit „Frischeindikatoren“ gleichzusetzen. Sie sollen nicht –wie indirekte Indikatoren– Auskunft darüber geben, „was dem Lebensmittel bislang passiert ist“, sondern anzeigen, „wie es um dessen aktuellen Zustand bestellt ist“. Frischeindikatoren geben Informationen über die Anwesenheit von Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Aminen, Ammoniak, organischen Säuren, Ethanol, Toxinen oder gar Enzymen. Aus diesen Daten der mikrobiologischen Stoffwechselprodukte lassen sich wiederum Rückschlüsse auf das Ausmaß einer mikrobiologischen Tätigkeit ziehen. Solche Indikatoren müssen nach aktuellem Stand der Technik nicht mehr

„wie Thermometer“ außen an den Verpackungen angebracht werden, sondern sie lassen sich elegant in Verpackungsmaterialien, auch bereits in Nanoform, einbauen.

Es gibt auch einen Trend in der Indikatorforschung zu „natürlichen Indikatoren“, wobei etwa die gängigen chemischen Farbindikatoren wie Methylenblau durch natürliche, pflanzeigene Anthocyane (z.B. aus Rotkohl) ersetzt werden. Anthocyane haben die Eigenschaft, bei pH-Änderung ihre Farbe zu ändern (im sauren Bereich rötlich, im basischen bläulich). Somit bieten sie sich für die Überwachung von Verderbsreaktionen an, die mit einer pH-Wertänderung assoziiert sind. Beispielsweise geht der Anstieg von Verderbnis erregenden *Lactobacillen* mit der Bildung von Milchsäure einher, und verdorbener Fisch wird durch die Bildung freier basischer Stickstoffverbindungen während der Lagerung basisch. Der Milchverderb wurde bereits mithilfe eines Sensors aus Rotkohl erfolgreich nachvollzogen (Pereira et al., 2015).

Die mittels solcher Indikatoren erhaltenen Informationen können den Verbraucherinnen und Verbrauchern den aktuellen Zustand der Genussuntauglichkeit eines Lebensmittels erklären, und/oder ihnen die Möglichkeit verschaffen „dem Lebensmittel qualifizierter beim Verderb zuzuschauen“. Gekoppelt mit Sensortechnik können allerdings die gewonnenen Informationen dazu genutzt werden, um adäquate Gegenmaßnahmen auszulösen. So kann etwa bei erhöhtem Sauerstoffgehalt ein Sauerstoffabsorber den überflüssigen Sauerstoff binden. Eine Detektion erhöhter Konzentrationen an mikrobiellen Atmungs gasen könnte eine antimikrobielle Substanz aus dem Verpackungsmaterial freisetzen usw. Ein Forschungsprojekt an der Universität Basel (unter Leitung von Prof. Palivan) hat in diesem Zusammenhang eine Art Nanokonservierung zum Inhalt. Ziel ist die Entwicklung von „Nanoreaktoren“ in Lebensmittelverpackungen, die Antioxidantien (wie Vitamin C) enthalten. Diese Antioxidantien werden über die regulierbare Proteinmembran der Nanoreaktoren freigesetzt, wenn sie detektieren, dass die Frische des verpackten Gutes abnimmt (Anonym, 2015).

Noch in den Kinderschuhen, aber künftig wohl möglich, ist die sensorgestützte Bestimmung von Fehleraromen in Lebensmitteln, die wiederum Aufschluss über Qualität/Frischezustand des Lebensmittels geben können. Daran arbeitet z.B. ein namhafter deutscher Hersteller von Gewürzmischungen für die Fleisch-, Fisch- und Backwarenindustrie, nämlich die Firma Kahler Gewürze. Hierzu ist es erforderlich, entsprechenden intelligenten Sensoren („elektronischen Nasen“) beizubringen, „wie jedes einzelne Gewürz riecht“, also zu erklären „exakt diese Mischung aus aromagebenden Molekülen ist typisch für guten Pfeffer, Basilikum etc.“, damit diese in der Routineanalytik Fehleraromen als Abweichungen von diesem definierten Idealzustand erkennen können (Thompson, 2013).

Ein weiteres Einsatzgebiet für eine derartige, in Entwicklung befindliche Sensortechnik ist die Bestimmung des „echten Ablaufdatums“ von Lebensmitteln, was Potential zur Lebensmittelabfallvermeidung haben könnte (179 kg Lebensmittel landen pro EU-Bürger jährlich im Müll). Mindesthaltbarkeitsdaten der Hersteller beruhen nämlich auf Erfahrungswerten inklusive einem hohen Sicherheitsfaktor, damit Hersteller und Handel mit großer Wahrscheinlichkeit nicht für gesundheitliche Schäden durch verdorbene Lebensmittel haftbar gemacht werden können. Nun ist bekannt, dass viele Lebensmittel noch lange nach ihrem offiziellen MHD genießbar sind, viele Konsumentinnen und Konsumenten jedoch ihren Sinnen bei der Entscheidung, diese noch zu verzehren, wenig vertrauen. Mithilfe von Sensoren, die auf Basis von Echtzeitdaten von beispielsweise mikrobiellen Stoffwechselprodukten (wie Aldehyden) Aufschluss über das individuelle voraussichtliche Ablaufdatum des Lebensmittels geben, könnte diese Problematik minimiert werden. Forschungsgruppen im EU-Projekt ToxDtect beschäftigen sich mit der Entwicklung solcher Sensoren (vorerst für Rindfleisch), die als dünne flexible Chips im Miniaturformat in Verpackungen integriert werden und deren Daten mittels externer Lesegeräte/Software auswertbar sein sollen, woraufhin letztlich ein entsprechender individueller MHD-Sticker gedruckt werden kann (Standard, 2014).

Das US-amerikanische Unternehmen Lapka electronics soll ein Sensorbündel zur Ermittlung der Bioqualität von Lebensmitteln entwickelt haben. Dabei wird durch einen Sensor im Wesentlichen die Nitratbelastung gemessen, welche wiederum Rückschlüsse auf für Bio-Lebensmittel unzulässige Düngung geben soll. Die Daten können durch Gratis-Apps auf privaten Smartphones ausgelesen werden. Der dabei förderliche kabellose Datentransfer (meist über RFID bewerkstelligt) wird im Kapitel 3.3 näher beschrieben.

Auch bei den Sensoren geht der Trend Richtung Nano, zumal Nanomaterialien reaktiver und damit sensitiver sind (siehe dazu Teil 6 - Kap. 3.1.). Es lassen sich demnach sehr geringe Mengen einer Substanz nachweisen. Beispiele für solche Nanosensoren sind z.B. Kohlenstoff-Nanotubes mit gecoateten Antigenen/Antikörpern, an die entsprechende toxische Moleküle andocken können, beispielsweise zum Nachweis von Allergenen etc. Sozusagen eine „schnelle molekularbiologische Analysenmethode für jedermann“. Auch Bakterien, Pilze, Viren und Prionen lassen sich durch fluoreszierende Halbleiternanopartikel rasch nachweisen (Vinayaka et al., 2010).

2.2 “Natürliche“ & bioabbaubare Verpackungen

Eines soll vorweg betont werden, natürlich und recycelt bedeutet nicht, wie häufig angenommen wird, automatisch gesundheitlich unbedenklich. Ein aktuelles Beispiel hierfür ist die Migrationsproblematik bei recycelten Kartons. Konkret gelangen hier vor allem lösungsmittelhaltige Druckfarben aus Zeitungen, welche sich nicht vollständig im Recyclingprozess entfernen lassen, insbesondere in trockene oder fetthaltige Lebensmittel wie Reis, Nudeln, Schokoladeprodukte, Müsli, Kartoffelknödel und auch Babynahrung. Diese petrochemischen Rückstände können sich in weiterer Folge im menschlichen Körper anreichern und stehen unter Verdacht, krebserregend zu sein. Darauf reagierten etwa die Firmen Sappi Fine Europe zusammen mit BASF mit der Entwicklung von Packungsbeschichtungen mit Mineralölbarriere, abgekürzt MOB (*mineral oil barrier*). So lässt sich weiterhin umweltfreundliches Recyclingpapier bei Sicherstellung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit einsetzen. Bei diesem Verpackungsmaterial handelt es sich um eine engmaschige Polymerschicht kombiniert mit speziellem Dispersionsmittel, womit eine Barriere geschaffen wird, die nur für sehr kleine Moleküle wie Wasserdampf, jedoch nicht für große Moleküle wie Mineralölrückstände durchlässig ist (Sappi Fine, 2014).

2.2.1. Basismaterialien für bioabbaubare Verpackungsmaterialien

Derzeit genutzte Lebensmittelverpackungsgrundmaterialien umfassen (noch?) vorwiegend die petrochemischen und damit nicht nachwachsenden, nicht abbaubaren Verbindungen Polyethylen, Polyester, Polypropylen, Polyamid etc. in Verbindung mit entsprechende Stabilisatoren, Weichmachern, und Barrierschichten (z.B. aus Polyvinylchlorid, Phtalsäureestern, ESBO), was sich allein in den USA jährlich in etwa 31 Mio. Tonnen Plastikmüll, also 12% des Gesamtmülls niederschlägt.

Der unwahrscheinliche, aber im Zusammenhang mit bestimmten Verpackungsinhalten und Lagerbedingungen mögliche Übergang einiger Vertreter bzw. Teile dieser Verbindungen in Lebensmitteln („Migration“) und daraus resultierender, gesundheitlicher Auswirkungen sind zumindest umstritten. Vinylchlorid, Bestandteil von PVC, etwa steht im Verdacht eine schwach teratogene und cancerogene Wirkung zu haben, für Phthalate wird eine schwach östrogene Wirkung vermutet. Aus diesem kombinierten Umwelt- und Gesundheitsaspekt, gaben in einer Umfrage mit 1.000 Personen zum Thema „Verpackungsfreie Lebensmittel“ der Wirtschaftsprüfungs- und Beratungsgesellschaft PwC, 82% der Deutschen an, sich prinzipiell vorstellen zu können, Lebensmittel ver-

packungsfrei einzukaufen. Also quasi die Verpackung selbst beizustellen, etwa in Form von mitgebrachten Kunststoffboxen. Dabei differenzierten die Verbraucherinnen und Verbraucher sinnvollerweise klar nach Kategorien: Obst und Gemüse (71%), Backwaren (62%), Trockenprodukte wie Reis, Linsen, Teigwaren, Bohnen (37%), Milchprodukte (15%), Essig, Öl und Säfte (14%) (Pwc, 2015). Dabei bleiben aber viele nicht erfasste, wichtige Kategorien über (z.B. Fleisch, Convenienceprodukte, *fresh-cut*-Produkte). Die Praxistauglichkeit in Sachen Hygiene und die Diskrepanz zwischen dem in Umfragen geäußerten Umweltaspekt und der tatsächlichen Bereitschaft, den Mehraufwand in Kauf zu nehmen, gilt es erst zu beweisen und darf bezweifelt werden.

Das Bewusstsein in der Bevölkerung für die Problematik ist jedenfalls vorhanden, was den Markt für biologisch abbaubare Verpackungsmaterialien aus nachwachsenden Rohstoffen eröffnet. Bereits viel genutzte, alternative, bioabbaubare Verpackungsbasismaterialien sind Cellulose, Methylcellulose (MC), Carboxymethylcellulose (CMC) und PLA (Polymilchsäure) sowie Stärkepolymere.

Unter den biologisch abbaubaren Materialien gelten im Allgemeinen Cellulosederivate wie CMC und MC aufgrund ihrer guten filmbildenden Eigenschaften und Transparenz als besonders vielversprechend (z.B. Minami et al., 2006). Daneben bieten auch die bekannten proteinbasierten Vertreter Gelatine, Soja- und Molkeprotein ausreichende Filmbildungseignung bei relativ geringer Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR) (Miller und Krochta, 1997). Das viel genutzte PLA weist zwar sehr gute mechanische und Barriere-Eigenschaften auf, ist aber vergleichsweise teuer.

Zein (Maisprotein), ein Nebenprodukt der Maisstärkegewinnung, fällt in großen Mengen an. Es zeigte eine gute elektrische Spinnbarkeit, was die Herstellung einer Vielfalt definierter fester Strukturen ermöglicht. So konnten äußerst homogene dicke Röhren, Nanofasern, tropfenförmige Strukturen, sowie maschenartiges Gewebe daraus geformt werden (Torres-Giner et al., 2008). Zein weist außerdem eine hohe Viskoelastizität auf und ist thermisch bis zu 280° C stabil (Corradini et al., 2014). Die stabile Integration diverser Wirkstoffe in Zeinstrukturen und deren kontrollierte Wiederfreisetzung (*controlled release*) scheint möglich (Corradini et al., 2014).

Einige weitere, in wissenschaftlichen Studien für interessant befundene Rohstoffe sind beispielsweise Bambus, Gelatine, Sojabohnenprotein und Gerstenprotein (z.B. Song et al., 2015; Shin et al., 2013). In einem Kompositfilm, bestehend aus Cellulose und Bambus, soll Bambus die Oberflächenhydrophobizität, die Wasserresistenz sowie die thermische Stabilität positiv beeinflussen und ein Material mit ausgezeichneten Sauerstoffbarriereigenschaften ergeben (Song et al., 2015).

Praktischerweise lassen sich auch Nebenprodukte, also sozusagen die „Abfälle“ der Lebensmittelindustrie, ökologisch und ökonomisch sinnvoll als Verpackungsmaterial nutzen. So werden etwa Molkenproteine, sowie Sesamsamenmehlproteine, ein Reststoff der Sesamölherstellung, als vielversprechende Basismaterialien in der Forschung beschrieben (z.B. Lee et al., 2014). Unter vorangehender Hochdruckhomogenisation ließen sich bereits relativ stabile Nanokomposite aus Carboxymethylcellulose und dem Reststoff Apfelschale herstellen (Shin et al., 2014).

Natürliche, bioabbaubare Materialien müssen nicht der Natur entnommen werden, wie für die durch genetisch umprogrammierte Mikroorganismen herstellbare PLA bekannt ist. Auch Cellulose lässt sich durch bakterielle Fermentation unter Nutzung des Bakteriums *Acetobacter xylinum* erzeugen (Stoica-Guzun et al., 2012).

2.2.2. Zusätze zu bioabbaubaren Verpackungsmaterialien

Bei aller Umweltfreundlichkeit weisen bioabbaubare Materialien jedoch mehr oder weniger noch stark ausgeprägte Nachteile gegenüber den bewährten erdölbasierten Kunststoffen auf (z.B. geringere mechanische Stabilität, schlechtere Thermostabilität, unzureichende Barrierefunktion). Die geringere mechanische Stabilität zeigt sich dabei konkret in einer geringeren Elastizität und Bruchresistenz, die Barriere gegenüber Wasserdampf ist häufig unzureichend, die Sauerstoffdurchlässigkeitsrate (OTR) ist suboptimal.

Diese Mankos lassen sich auf folgende Arten und deren Kombination zumindest abschwächen:

- Kombinationen diverser, mit unterschiedlichen Eigenschaften behafteter Materialien („Bioskomposite“)
- Schaffung spezieller Strukturen im Material etwa durch geeignete Prozessierung (Kap. 2.4)
- Einbringen stabilisierender Substanzen, u.a. im Nanomaßstab („bionanocomposites“; Kap. 2.3)
- Einsatz antioxidativer Moleküle, die vorzugsweise kontrolliert über die Lagerdauer freigesetzt werden („controlled release“).

Um nun die ursprünglich treibende Idee der Umweltfreundlichkeit nicht *ad absurdum* zu führen, sollten diese Zusätze ebenfalls aus dem Kreis der bioverträglichen, idealerweise biologisch abbaubaren Materialien gewählt werden. Der positive Einfluss des Einsatzes der Bioausgangsmaterialien (Cellulose, Stärke etc.) im Nanomaßstab, sowie des Zusatzes von diversen Tonarten im Nanomaßstab („nanoclays“) auf die mechanische Stabilität der Materialien ist wissenschaftlich unbestritten.

Ein aufstrebender Trend in diesem Zusammenhang ist der Einsatz ätherischer pflanzlicher Öle (Beispiele in Kap. 2.2.3), von denen viele eine antimikrobielle und/oder antioxidative Funktion erfüllen. Diese werden oftmals im Zusammenhang mit Nanomaterialien bzw. Nanokompositen erforscht, zumal diese Kombination eine stabile, homogene Integration in die Verpackung ermöglicht. Eine kontrollierte Freisetzung über die Lagerdauer mithilfe dieser Einkapselung in die Verpackung ist vorstellbar. In einem Verpackungsmaterial aus PLA und nanokristalliner Cellulose ließ sich etwa das antibakterielle Oreganoöl stabilisieren und verzögert freisetzen (Salmieri et al., 2014). Das lässt auf die Möglichkeit hoffen, mittels natürlicher ausgeklügelter Verpackungskombinationen die Entwicklung von Bakterien (in dem Fall Listerien) langanhaltend zu unterbinden.

2.2.3. Essbare Überzüge auf Lebensmitteln (*edible films/coatings*)

Ein Spezialfall von „bioabbaubaren Verpackungen“ sind essbaren Überzüge, besser bekannt als „*edible coatings*“. Wie der Name vermuten lässt, bestehen diese aus einer das gesamte Lebensmittel umschließenden Schutzschicht, die als Teil des Produktes unbedenklich mitverzehrt werden kann. Sie soll mehr oder weniger die wichtigsten Funktionen einer Verpackung übernehmen, wie die Vermeidung von Feuchtigkeits- und Aromaverlusten bei Erhalt der jeweils förderlichen Gasdiffusion, oder die Verhinderung eines mikrobiellen Befalls. Das jeweilige Basismaterial wird nach der gewünschten Hauptfunktion ausgewählt. Die meist erforschten und genutzten Vertreter dieser Substanzklassen als Basis für Überzugsmaterialien sind:

- Lipide (Fette, Wachse, Öle): Sie dienen vor allem zur Reduktion von Wasserverlusten
- Polysaccharide (Stärke, Cellulose, *Gummi arabicum*, Chitosan/Chitin usw.): Kontrolle bzw. Regelung der Permeation von Atmungs gasen

- Proteine (Casein, Collagen, Gelatine, Zein, Gluten, Sojaprotein usw.): Erhöhung der mechanischen Stabilität

Dabei gilt das, innerhalb der EU für diesen Zweck nicht zugelassene Chitosan, neben Cellulose das meist verbreitete Polysaccharid in der Natur, als besonders vielversprechend. Es ist nicht toxisch, nicht allergen (im Gegensatz zu Proteinüberzügen), bewirkt eine Reduktion der Atmungsraten und Reifungsprozesse für Obst und Gemüse und eine Inhibierung des Mikroorganismenwachstums (z.B. folgender Arten: *Bacillus cereus*, *Brochothrix thermosphacta*, *Lactobacillus curvatus*, *Listeria monocytogenes*, *Pediococcus acidilactici*, *Candida lambica*, *Botrytis cinerea*, *Pseudomonas fluorescens*, *Cryptococcus humiculus* - also quasi alle pathogenen und haltbarkeitsmindernden Mikroorganismenklassen). Außerdem weist es eine hohe Hitzestabilität und Hochdruckstabilität auf, womit es mit thermischen und hydrostatischen Verfahren kombiniert werden kann. Auch synergistische Effekte mit MAP und organischen antimikrobiellen Säuren, ätherischen Ölen sowie Metallionen und Nanomaterialien (ZnO, Nano-CaCO₃) sind bekannt.

Die angeführten Grundmaterialien für Schutzüberzüge lassen sich mit diversen funktionellen, Nährstoff- und/oder Geschmack gebenden Zutaten weiter aufrüsten. Dabei kann es sich um folgende Stoffe handeln: Antibräunungsmittel (*antibrowning agents*) (z.B. Ascorbinsäure); antimikrobielle Substanzen (z.B. Kaliumsorbat); Textur verbessernde Stoffe (z.B. Calciumchlorid); Nährstoffe und Antioxidantien (z.B. Vitamin E); Aromavorstufen (z.B. Linolensäure); Probiotika (z.B. *Lactobacillus lactis*); Aroma- und Farb gebende Substanzen (z.B. Apfelmus). Der Kreativität sind technologisch kaum Grenzen gesetzt. Mit Silber-Montmorillonit-Nanopartikeln (Ag-MMT) angereicherten Calciumalginatüberzügen konnte die Haltbarkeit von *fresh-cut*-Karotten erheblich erhöhen (Costa et al., 2012). Im Obstbereich ist ein Überzug mit 1-MCP (1-Methylcyclopropen) zur Verlangsamung der Reifung bereits kommerziell erhältlich (SmartFresh™, Agrofresh Inc., USA). Mit Nature Seal™ ist ein Vitamin- und Mineralstoff hältiges Überzugsmittel mit dem Hauptbestandteil Calciumascorbat auf dem Markt. In Studien erwies sich dieses als förderlich für die Optik von Karottenscheiben in Kühllagertests (Arvanitoyannis, 2012) und in Kombination mit Vanillin als geeignet zur Wachstumshemmung aerophiler Bakterien auf Apfelspalten (Rupasinghe et al., 2006).

Analog zu „richtigen Verpackungen“ ist auch für Schutzüberzüge ein Trend hin zu natürlichen bzw. positiv assoziierten Substanzen merkbar. Dabei bieten sich vor allem ätherische Öle an, deren antimikrobielle und antioxidative Effekte mittlerweile wissenschaftlich anerkannt sind (z.B. Extrakte aus Basilikum, Majoran, Thymian, Oregano, Rosmarin, Kreuzkümmel, Salbei, Melisse, Liebstöckl, Sellerie, Dille und Basilikum) (z.B. Elgayyar et al., 2001; Busatta, 2008; Gutierrez et al., 2008; Shan et al., 2007; Gachkar et al., 2001; Longaray Delmare et al., 2005; Mirjalili et al., 2010). Weitere Wirkungen der genannten Gewürzpflanzen, die synergistisch genutzt werden könnten, sowie rechtliche Probleme damit sind dem Kapitel Gewürzextrakte (Teil 2 – Kap. 1.4.) zu entnehmen. Das höchste Potential bieten die, in vielen Gewürzextrakten vorkommenden Inhaltsstoffe Cavacrol und Thymol, beides in z.B. Thymian, Oregano und Bohnenkraut vorkommende Phenole. Sie wirken, indem sie die Permeabilität von gram-negativen Bakterien herabsetzen, womit überlebenswichtige Zelltransportprozesse gestört werden. Dem Einsatz dieser pflanzlichen antimikrobiellen Öle sind allerdings auch gewisse Grenzen gesetzt. Ihre Wirkung ist im Allgemeinen geringer als die der echten chemischen Konservierungsmittel; und sie weisen charakteristische, organoleptische Eigenschaften auf (ihre Geschmacksnote muss zum zu schützenden Produkt passen). Einige sind nicht oder nur eingeschränkt wasser- bzw. öllöslich, womit man je nach Anwendungszweck Emulsionen herstellen muss, was wiederum dem „Naturimage“ entgegensteht. Außerdem sind sie nur gegen einzelne Bakterienarten effektiv. Das erfordert demnach meist die synergistische Wirkung von Kräuterkombinationen. Oregano und Thymian in Kombination etwa erzielen einen größeren Einfluss auf die Inhibierung von *Bacillus cereus* und *Pseudomonas aeruginosa* im Vergleich

zu den Einzelsubstanzen, die Kombination Oregano/Majoran/Thymian/Salbei inaktiviert *E.coli* und *L. monocytogenes* besonders effektiv (Guitierrez et al., 2008).

2.3 Nanostrukturierte Verpackungsmaterialien

Aufgrund der Präsenz und der Brisanz des Themas wurde mehrmals in dieser Studie angeführt, was unter Nanomaterialien zu verstehen ist, nämlich alle Materialien (also aus allen denkbaren Stoffen aufgebaute Materialien), welche in mindestens einer Dimension eine Größe im Bereich von 1-100 nm aufweisen. Demnach fallen nicht nur kugelförmige Nanomaterialien in diese Kategorie, sondern auch Fasern und Filme bei denen eine Dimension im Nanobereich liegt.

Die Allgegenwärtigkeit von „Nano“ ergibt sich weiter aus der Empfehlung der Kommission vom 18. 10. 2011 zur Definition von Nanomaterialien (2011/696/EU), die besagt, dass „auch größere Strukturen, Agglomerate und Aggregate aus nanoskaligen Ausgangsmaterialien, die größer als 100 nm sein können, deren durch die Nanoskaligkeit bedingte Eigenschaften aber erhalten bleiben“ hinzuzählen. Im Grunde versteht man darunter die nanobedingte Funktionalität, also das, was „nano“ interessant macht. Etwas eingeschränkt wurde der Begriff Nanomaterial in der Empfehlung 2011/696/EU dadurch, dass zumindest 50 % des Materials aus Nanopartikeln bestehen muss, um als Nanomaterial zu gelten. Eine verbindliche Definition für Nanomaterialien liegt auf EU-Ebene jedoch bis heute nicht vor.

Nanostrukturen sind keine Erfindung der Wissenschaften, sondern in der Natur und damit auch in Lebensmitteln ubiquitär verbreitet ist. β -Lactoglobulin, ein Protein der Milch, weist beispielsweise Einzelpartikel einer Größe von $\sim 3,6$ nm auf, die zu größeren Gelen aggregieren (Perez-Estevé et al., 2013). Daraus resultiert die Unterscheidung zwischen „natürlichen“ Nanomaterialien und technisch produzierten, also bewusst durch den Menschen hergestellten Nanomaterialien, mit welchen sich dieses Kapitel auseinandersetzt. Die Herstellung letzterer kann auf zwei wesentliche Arten erfolgen, nämlich dem

- „*bottom-up*“-Ansatz, wobei Moleküle gezielt aneinandergelagert werden, um daraus Nanostrukturen aufzubauen
- und dem im Verpackungsbereich häufiger genutzten „*top-down*“-Ansatz, wobei durch gezielte, intensive Zerkleinerung (oft in Hochdruckhomogenisatoren) aus den großen Ausgangsmaterialpartikeln kleine Nanopartikeln entstehen.

2.3.1. Warum Nanostrukturen in Verpackungsmaterialien?

Materialien im Nanomaßstab sind aufgrund ihrer großen Oberfläche allgemein reaktiver, fungieren demnach in ihren Funktionen (z.B. antioxidativ, antimikrobiell, auch) besser. Man braucht also weniger Material, um denselben Effekt wie im Großmaßstab zu erzielen. Typische antimikrobielle Nanosubstanzen sind dabei Zinkoxid (ZnO), Magnesiumoxid (MgO) und Silber (Ag). Die Hintergründe der antimikrobiellen Funktion von Nanometallteilchen sind nicht endgültig geklärt. Im Wesentlichen soll unvorteilhafter Ionenaustausch bakterielle Zelltransportsysteme und damit deren Stoffwechsel und Zellteilung stören.

Partikel im Nanomaßstab sind transparenter. Nichtsdestotrotz können ausgewählte Vertreter eine außerordentlich gute Barriere gegenüber UV-Strahlung und/oder Sauerstoff darstellen. Transparenz ist auch bei Verpackungen von Konsumentenseite gewünscht, zumal der mündige Konsument „wissen möchte, was drin ist“. Typische Barriereigenschaften verbessernde Nanopartikel sind Titandioxid zur Abschirmung von UV-Strahlung (kommerziell erhältlich z.B. im DuPontTM

Light Stabilizer 210) und Siliziumoxide als Sauerstoffbarriere (kommerzielle erhältlich z.B. in Durethan®-Folie).

Materialien mit Nanopartikeln zeigen auf Nanoebene eine raue Struktur, die wiederum mit einer gewissen Selbstreinigungsfunktion einhergeht („Lotuseffekt“): Die raue Oberfläche lässt Wassertropfen abperlen, wobei diese beim Abrollen Schmutzpartikel mitreißen können. Raue Oberfläche bedeutet weiter eine Art der Vielschichtigkeit, womit man sich herkömmliche Mehrschichtfolien ersparen kann.

Partikel im Nanomaßstab sind von definierter Größe und lassen sich aufgrund ihrer geringen Größe gut homogen verteilen. Dies macht die aus ihnen bestehenden Materialien sehr definiert, gleichmäßig und letztlich stabil. Auch die Vernetzung (Verweben) im Nanomaßstab trägt zu hoher mechanischer Belastbarkeit bei.

Kleinere Partikel sind stabiler, was sie für die Verkapselung von aktiven Substanzen interessant macht. Diese Stabilisierung und den verbesserten *controlled release* nutzt man bereits in der Pharma- und Aromenindustrie.

Die durch Nanostrukturen erzielbare bessere Stabilität in allen relevanten Bereichen bietet Potential zur Verbesserung der an sich mangelhaften Eigenschaften von bioabbaubaren Materialien aus erneuerbaren Substanzen, wie Stärke, Sojaprotein, Milchsäure, Chitosan etc.

Die Umweltrelevanz ergibt sich – neben der Nutzbarmachung von Biomaterialien durch deren Stabilisierung – etwa durch die Möglichkeit der Substitution der Aluminiumdosen durch PET-Materialien, welche mit Nanostrukturen beschichtet sind (z.B. SiO_x, Schichtsilikate - optimierte O₂/CO₂-Barriere für Softdrinks). Eine orientierende, ökobilanzierende Untersuchung für die Schweiz ergab dabei bei Komplettsubstitution der Aluminiumdosen eine Entlastung von jährlich etwa 10.000 Tonnen CO₂-Äquivalenten (Eberle, 2010).

Um nun die oben genannten Vorteile zu kombinieren, werden auch Materialien in Form von sogenannten (Bio)-Nanokompositen kombiniert. Potentielle Möglichkeiten werden durch ein Auszug aus der aktuellen Literatur im Folgenden verdeutlicht:

- Basismaterial aus dem Reststoff Apfelschalen und Carboxymethylcellulose (CMC) wird mit Nano-Ton stabilisiert (Shin et al., 2014)
- Das erneuerbare, biologisch abbaubare Basismaterial Gerstenprotein wird mit einem Nano-Ton stabilisiert und mit dem natürlichen Antioxidans Grapefruitsamenextrakt versehen, wobei die Mischung als essbarer Überzug für Speisepilze nutzbar ist (Lee et al., 2014)
- Eine Basis aus bioabbaubarer PLA (Polymilchsäure) wird mit bioabbaubarer, nanokristalliner Cellulose stabilisiert und in seinen Barriereigenschaften verbessert und mit hochwirksamen antimikrobiellen Nanosilberpartikel versetzt (Fortunati et al., 2013).
- Eine Basis aus bioabbaubarer Methylcellulose wird mit dem gegen Listerien wirksamen Antibiotikum Pediocin und dem antibakteriellen Nanozinkoxid versetzt, wodurch auch die mechanischen Eigenschaften verbessert wurden, und die Transparenz-Weißfärbung durch den Zusatz von Nanozinkoxid trotz dem milchig gelb-färbenden Pediocin erhalten blieb (Perez-Espitia et al., 2013)
- Der Ölpressrückstand Sesamsamenmehlprotein wird mit einem Nano-Ton stabilisiert (Lee et al., 2014)
- In auf Poly-ε-caprolacton (ein biologisch abbaubarer Kunststoff) basierenden Nanokompositen wird das natürliche Antioxidans Hydroxystyrol stabil eingebracht (Beltran et al., 2014)
- In dem biologisch abbaubaren Nano-PLA wird das natürliche Antioxidans Thymol stabil gehalten (Ramos et al., 2014).

- In nanokristalline PLA-Cellulosekomposite wird die natürliche antioxidativ und antimikrobiell wirkende Substanz Oreganoöl stabil gebunden und kontrolliert freigesetzt, wobei das Öl zusätzlich als Plastifizierungsmittel zu verbesserten elastischen Eigenschaften beitrug (Salmieri et al., 2014)
- Polyethylen wird mit dem natürlichen Antioxidans Thymol versetzt, dessen an sich geringe thermische Stabilität durch Nano-Ton verbessert wurde (Efrati et al., 2014)
- Ein Nanokomposit aus dem bioabbaubaren Chitosan und den antioxidativen und antimikrobiellen Substanzen Neemöl und Zinkoxid wurde als stabiles, transparentes Material mit guten Barriereigenschaften, antimikrobieller Effektivität gegenüber *E. coli* und geringer Quellung (also ausreichender Hydrophobizität) identifiziert (Sanoja et al., 2015).
- Ein Bio-Nanokompositmaterial aus PLA, Thymol und Nano-Ton verbindet gute mechanische Eigenschaften, antioxidative Wirkung und geringe OTR (Sauerstofftransferrate) (Ramos et al., 2014)
- Die Charakterisierung von Bionanokompositen aus Agar und Papier-Maulbeerpulpe-Nanocellulose ergab verbesserte mechanische Eigenschaften und verringerter WTR (Wassertransferrate) gegenüber der Referenzmuster (Redda and Rhim, 2014).
- Ein Chitosan-Magnesiumoxid-Nanokomposit mit eingebrachtem Gewürznelkenöl zeigte Wirkung gegenüber den pathogenen Keimen von *Staphylococcus aureus* durch Stabilisierung des sauerstoffempfindlichen Öls durch MgO sowie verbesserte mechanische und Barriereigenschaften (Sanuja et al., 2014).

Mit Sicherheit auf dem europäischen Markt befinden sich bereits PET-Flaschen mit optimierter O₂/CO₂ Barriere aus Nanokohlenstoff (Ruß) sowie Nano-Siliciumoxiden. Verbundfolien mit optimierten Sperreigenschaften gegenüber O₂, H₂O und Aromen mit dem Nanomaterial Siliciumoxid und PET-Flaschen mit UV-Schutz durch Titanitrid werden ebenfalls bereits eingesetzt. Auf dem Weltmarkt befinden sich weiter zumindest antimikrobielle Nanoverpackungen mit Silber und Zinkoxiden, und UV-protective Verpackungen aus den Nanomaterialien mit enthaltenem ZnO, MgO und Titandioxid, sowie Verpackungen mit Nano-Reifesensoren (Eberle et al., 2010).

Darüber, was wirklich wo eingesetzt wird, darf spekuliert werden, zumal weder Optik noch simple Analytik über den Nanoaufbau von Verpackungen Aufschluss geben können.

2.3.2. Konsumentenakzeptanz

Im Prinzip gelten für die Akzeptanz der Nanotechnologie im Verpackungsbereich die gleichen Ausführungen, wie sie bereits generell für den Lebensmittelbereich dargelegt wurden (siehe Teil 4, Kap. 1.1.1.5.). Es scheint eine gewisse Skepsis zu entstehen, zumal kaum mehr aktiv mit dem Begriff „Nano“ geworben wird, andererseits existieren zahlreiche Patente, die darin beschriebenen Produkte sind aber nicht auf dem Markt zu finden (Oehlke und Greiner, 2013). Die Anzahl an Nanopatenten im Lebensmittelbereich ist aber nach dem steilem Anstieg in den Jahren 2001-2009 (von ~100/Jahr auf ~2500/Jahr) wieder auf etwa 1100 im Jahr 2011 gesunken (Perez-Esteve et al., 2013).

2.3.3 Risiken

Ein Grund um Nanopartikel in Lebensmitteln (*nano-inside*) zu nutzen, ist die bessere Bioverfügbarkeit, was aber im Verpackungsbereich eine mögliche Gefahr darstellen könnte. Über das Verhalten von Nanopartikel im Magen-Darm-Trakt ist wenig bekannt, aber theoretisch ist eben die

Resorbierbarkeit größenbedingt erhöht. Mögliche Wechselwirkungen mit dem Darmepithel könnten dazu führen, dass Substanzen, die bei Normalgröße nicht in den Körper gelangen, in den Blutkreislauf oder das lymphatische System kommen und möglicherweise auch die natürliche Barriere der Blut-Hirnschranke überwinden („Trojan Horse Effect“) (Oehlke und Greiner, 2013). Zur Sicherstellung der Unbedenklichkeit von Nanoverpackungen hat demnach die Migrationsprüfung entscheidende Bedeutung. Eine derartige Beurteilung für diverse Größen an Nanosilber- und Nanopalladium in PE und PP-Polymeren unter Simulation von mechanischer und thermischer Beanspruchung führten 2012 Experten der AGES durch. Dazu wurde eine Bestimmungsmethode über sp-ICP-MS (spezielle Art der Massenspektrometrie) entwickelt. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Migrationsraten beider NM derart gering waren, dass gesundheitliche Auswirkungen unwahrscheinlich sind. Während eine thermische und mechanische Beanspruchung keinen signifikanten Einfluss auf die Migrationsraten zeigten, erwies sich die aber Partikelgröße als entscheidender Faktor. Je kleiner die Partikelgröße, desto höher die Gesamtkonzentration im Modelllebensmittel (Keckeis et al., 2014).

2.4 Spezielle Verfahren für spezielle Verpackungsmaterialien

Ein relativ simples Beispiel für die Nutzung neuer Technologien zur Schaffung spezieller Verpackungsmaterialstrukturen ist die Produktion von mikroperforierten Folien unter Durchlöcherung mittels Laserstrahlen (z.B. P-Plus® der Firma Slidlaw Packaging, UK- siehe Kap. 2.1.2).

Eine herkömmliche Möglichkeit, um die Barriereigenschaften von Verpackungen zu verbessern, ist die Nutzung von Mehrschichtmaterialien (Verbundfolien). Ihre Herstellung erfordert einen hohen Materialaufwand. Eine Möglichkeit, dies zu umgehen, ist die Behandlung mit gezielten elektrischen Entladungen, die eine Oberflächenmodifikation im Sinne einer „erhöhter Rauigkeit“ hervorrufen, also sozusagen das Material unregelmäßiger und „vielschichtiger“ machen. Damit lassen sich ähnliche Strukturen und strukturell basierte Eigenschaften schaffen, wie durch die in Kap.2.3 beschriebene Nutzung von Nanomaterialien bzw. Nanobeschichtungen. Grundsätzlich könnte sich dieser Trick auch bei Biomaterialien anwenden lassen. Pankaj et al. (2014) zeigten hierzu positive Auswirkungen bei Zeinpackungen, bei welchen dielektrische Entladungen die Proteinstruktur derart modifizierte, dass eine erhöhte Rauigkeit und eine verbesserte Gleichgewichtsfeuchte resultierte. Diese Verdickung des Packungsmaterials zu einer Art „Hügellandschaft“ kann in weiterer Folge dazu genutzt werden, um die Haftung eingebrachter funktioneller Nanopartikel zu ermöglichen, woran glatte Oberflächen desselben Materials naturgemäß scheitern. So ließ sich beispielsweise ein Nanosilber-Coating in mittels Corona-Entladungen aufgerautem Polyethylen einbringen, womit die Haftung des antimikrobiellen Coatings verbessert wurde (Sadeghnejad et al., 2014).

2.5 Spezielle Verpackungsmaterialien für spezielle Verfahren

Neuartige Verarbeitungsverfahren für Lebensmittel können neuartige Anforderungen an Verpackungen stellen. Dies beruht unter anderem darauf, dass man dazu übergeht, die teure und dennoch mit Rekontaminationsrisiken behaftete aseptische Abfüllung zu umgehen und stattdessen direkt in geeigneten Verpackungen zu prozessieren.

Dazu müssen die Materialien beispielsweise hohem Druck standhalten, leitfähig sein, Plasma halten können etc. Da sich die bisherigen bekannten prozessbedingten Anforderungen (z.B. Hitzestabilität) nicht auf diese, auf anderen Mechanismen beruhenden, Methoden übertragen lassen,

müssen hierfür Prozess-/Verpackungsmaterial-Kombinationen individuell evaluiert werden. Während etwa für UV-behandeltes Polypropylen keine wesentlichen Veränderungen im Vergleich zum Ursprungszustand feststellbar waren (Keklik et al., 2009), erwies sich das Kompositmaterial aus Polyvinylalkohol und bakterieller Cellulose als äußerst instabil gegenüber einer UV-Behandlung (Stoica-Guzun et al., 2012). Im Test verschiedener Kunststoffe zeigte sich eine Abhängigkeit der Dekontaminationseffizienz für das neuartige Haltbarkeitsverfahren mit gepulsten Lichtblitzen (*pulsed-light*) von den Parametern Rauigkeit und Reflektivität (Ringus und Moraru, 2013). Für das neuartige Oberflächenentkeimungsverfahren mit kaltem Plasma peilt die Forschung derzeit ebenfalls *inpack-Anwendungen* an (z.B. Misra et al., 2014), was voraussetzt, dass die Packung das „aktive Gasgemisch“ zuverlässig hält. Selbiges gilt für MAP-Gase, für welche sogar versucht wird, Synergien mit anpassungsfähigen mikroperforierten Materialien zu generieren, um optimale Atmung von Obst und Gemüse zu ermöglichen.

Mehrschichtige, wiederverwendbare Laminatbeutel mit integrierten Elektroden sollen die Zubereitung von warmen Speisen in der Raumfahrt via Ohm'sche Erhitzung ermöglichen (Somavat et al., 2012). Hochdruckgeeignete Verpackungslösungen werden von der deutschen Firma Multivac entwickelt, aus deren Forschung bereits kommerziell erhältliche hochdruckstabile MAP-Verpackungen hervorgingen. Forschungsprojekte der Partner DIL (Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik) und der Firma Mondi Packaging resultierten ebenfalls in patentierten, hochdruckstabilen Kopfraumverpackungen. Das entwickelte System basiert auf einem „Tray-in-tray“-Konzept, dessen Funktionsprinzip in Abb. 5.2.2 bildlich dargestellt ist (Töpfl und Bader, 2012).

HPP Tray-in-Tray Konzept

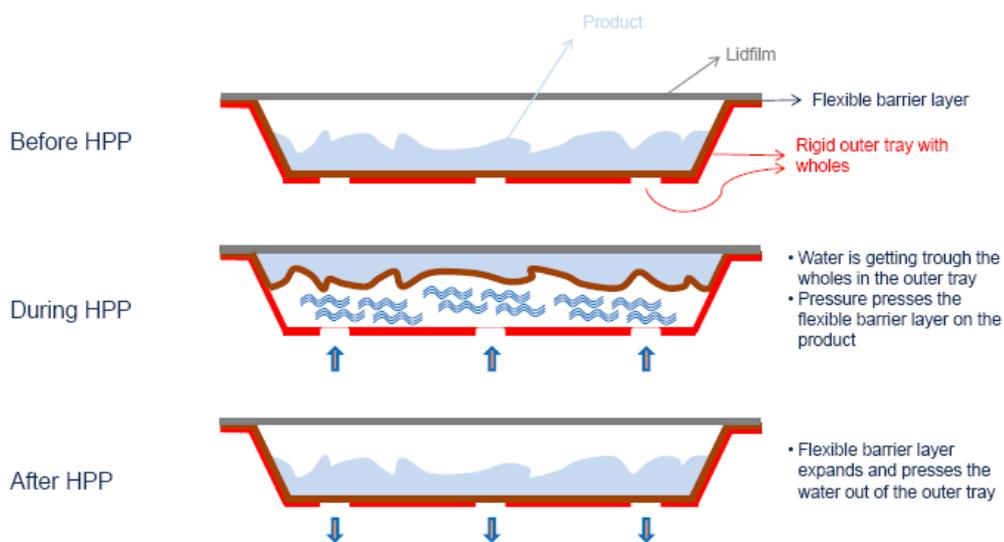


Abb. 5.2.2: Tray-in tray-Konzept einer hochdruckstabilen Verpackung der Fa. Mondi Packaging (Töpfl und Bader, 2013)

Im Bereich EMAP-Verpackung gibt es ebenfalls neue Lösungs- und Verbesserungsansätze. Die Firma Cellresin Technologies (USA) hat einen Weg gefunden, den Ethylen-Inhibitor 1-MCP (1-Methylcyclopropen) auf Verpackungsoberflächen zu drucken. Der bei der Atmung freigesetzte Wasserdampf aktiviert dessen Freisetzung während der Lagerung, womit letztlich die Reifung verzögert wird. Über die Dicke der aufgedruckten Schicht und der Größe der bedruckten Fläche und der 1-MCP Konzentration lässt sich die gewünschte Wirkung regeln (Arthur, 2014). Ebenso wurden nanostrukturierte Calciumsilikate erfolgreich zur Absorption von Ethylen und CO₂ und damit zur Reifungsverzögerung eingesetzt (Iyengar et al., 2009).

2.6 Rechtliche Aspekte von Lebensmittelkontaktmaterialien

Die allgemeinen Anforderungen an sämtliche Lebensmittelkontaktmaterialien sind in der Rahmenverordnung (EG) Nr. 1935/2004 festgelegt.

Die Regeln guter Herstellungspraxis für Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, werden in Verordnung (EG) Nr. 2023/2006 beschrieben.

Für bestimmte Materialien – wie Keramik, regenerierte Zellulose-Folie, (wiederverwertete) Kunststoffe sowie aktive und intelligente Materialien – gibt es spezifische EU-Verordnungen. Außerdem existieren Richtlinien zu einzelnen Stoffen bzw. Stoffgruppen, die bei der Herstellung von Lebensmittelkontaktmaterialien verwendet werden.

- Die Verordnung (EU) Nr. 10/2011 über das Inverkehrbringen von Materialien und Gegenständen aus Kunststoff (“Plastic implementation measure”, PIM) legt fest:
 - Eine Positivliste der Monomere, Zusatzstoffe und anderer Ausgangsstoffe, die bei der Herstellung von Kunststoffen für den Lebensmittelkontakt verwendet werden können
 - Anforderungen, z.B. den Gesamtmigrationsgrenzwert, den spezifischen Migrationswert usw., die das Fertigerzeugnis einhalten muss, wenn es mit entsprechenden Lebensmittelsimulanzien geprüft wird.
- Die Verordnung (EG) Nr. 450/2009 legt spezifische Anforderungen für die Verwendung und Zulassung aktiver und intelligenter Materialien fest, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. Durch diese Verordnung wurde auch eine Liste von Stoffen eingeführt, die bei der Herstellung dieser Materialien eingesetzt werden können: Substanzen dürfen in diese Liste aufgenommen werden, nachdem ihre Sicherheit durch die EFSA bewertet wurde.

Bezüglich Nanomaterialien wird auf das EFSA-Dokument „Guidance on the risk assessment of the application of nanoscience and nanotechnologies in the food and feed chain“ verwiesen (EFSA, 2011).

3. Technische Neuerungen in der Lebensmittelkennzeichnung

3.1. Anforderungen der Lebensmittelinformationsverordnung (LMIV)

Die allgemeinen Kennzeichnungsbestimmungen der EU-Lebensmittelinformationsverordnung VERORDNUNG (EU) Nr. 1169/2011 müssen seit dem 13.12. 2014 angewendet werden. Sie gilt auf allen Stufen der Lebensmittelverarbeitung für alle Lebensmittel im Detailhandel und in der Gemeinschaftsverpflegung. Die wesentlichen Neuerungen sind die Mindestschriftgröße von 1,2 mm (ausgenommen Verpackungen < 80cm², hier reichen 0,9 mm), die Verpflichtung zur bisher freiwilligen Nährwertkennzeichnung (*Big 7*: Energiegehalt, Fettgehalt, gesättigte Fettsäuren, Kohlenhydrate, Zucker, Eiweiß und Salz), die Allergenkennzeichnung auch für unverpackte Lebensmittel, die Verpflichtung zur Angabe der Herkunftsbezeichnung für eine erweiterte Gruppe an Lebensmitteln, die Angabe des Einfrierdatums für Tiefkühlware und die Kennzeichnung von Nanomaterialien (nach Zutat muss das Wort „Nano“ in Klammer gesetzt werden). Zudem gilt ein erweiterter Schutz vor Täuschung und Irreführung, womit falschen Erwartungen vorgebeugt werden soll. Bei Fleischstücken etwa, die der Konsument für aus einem Stück gewachsen halten könnte, ist der Hinweis „aus Fleischstücken zusammengefügt“ anzubringen, Bilder etc. dürfen keine nicht vorhandenen Zutaten vortäuschen, und wenn eine bestimmte Eigenschaft an einer Stelle beworben wird, muss deren tatsächliches Vorhandensein auch in der Nährwerttabelle „bewiesen“ sein (z.B. ballaststoffreich).

Zusammen mit den bislang bereits verpflichtenden Angaben, wie Füllmengen, Hersteller, Allergenkennzeichnung, Barcodes zur Sicherung der Rückverfolgbarkeit, müssen demnach heutzutage sehr viele Informationen auf eine Lebensmittelverpackung gedruckt werden, sie ist sozusagen u.a. zu einer „Informationsplattform“ gewachsen.

3.2. Laser etching (*Laser engraving*)

Die Verpflichtung zur Weitergabe ausreichender Informationen, Rückverfolgbarkeit, Werbung und Preiskennzeichnung kann für einige Produktgruppen durch Ätzen oder Gravieren mit einem Laserstrahl (*laser-etching*) erfüllt werden. *Laser etching* ist das Aufbringen einer Art abriebfester Kennzeichnung direkt auf der Lebensmitteloberfläche („branding“/„tattoo“) meist unter Nutzung der „Farbstoffe“ Eisenoxid oder Eisenhydroxid, um die Laserwirkung zu verstärken.

Mit dieser Methode werden z.B. in Neuseeland und Australien bereits viele Früchte legal eindeutig identifizierbar gemacht (Aufdruck eines Logos, einer Seriennummer, eines Barcodes etc.). Innerhalb der EU wurde die Nutzung von *Laser-etching* für Früchte 2013 ebenfalls zugelassen (Ho, 2013), die amerikanische FDA prüft noch. Der Ätzung erfolgt im Allgemeinen in den äußersten 2-3 Zellschichten der Schale. Es lassen sich allerdings nahezu alle Lebensmitteloberflächen (z.B. Kekse, Toastbrot, Schokodrops - ausgenommen sind Blattgemüse und Mais) mittels Laserstrahl ätzen.

Die dem Zulassungsverfahren vorangegangenen Sicherheitsbedenken umfassten dabei weniger mögliche Oxidationen von Lebensmittelinhaltsstoffen. Da lediglich die Schale oder ein kleiner Bereich des Lebensmittels betroffen ist, sollte das zu keinen wesentlichen Änderungen im Nährwertprofil führen [Zitat: „*The pigment penetrates 2-3 cell layer, a tomato has 100 cell layers deep so it doesn't affect the product*“ said Greg Drouillard, researcher at Sunkist (Spinner, 2014)]. Auch

das Einbringen von Eisenoxid wird als unbedenklich gesehen, zumal dieses auch als Zusatzstoff zugelassen ist und in nicht relevanten Mengen zum Einsatz kommt. Bedenken gab es vielmehr, dass die entstehenden Kavitäten eine Eintrittspforte für etwaige den Verderb erregende oder gar pathogene Mikroorganismen darstellen könnten. Die University of Florida und das US-Department of Agricultural Research Service (USDA-ARC) führten diesbezüglich eine Studie in Kooperation mit der Zitrusbauernvereinigung von Sunkist am Objekt Grapefruit durch. Die Ergebnisse zeigten keine wesentliche Veränderung über die Lagerdauer für Früchte, die *laser-etching* durchliefen, gegenüber der Kontrolle. Theoretisch sollten auch Früchte mit wenig ausgeprägter Schale/Haut zerstörungsfrei behandelt werden können. Die Technologie vorerst aber auf Objekte mit stark ausgeprägter Schalendicke wie Citrusfrüchte (Studie: Grapefruit) zu beschränken bis weitere Studien vorliegen, macht dennoch methodisch Sinn. Im Lebensmitteleinzelhandel würde man sich für diese Produktkategorie unter anderem die üblichen Markensticker und Barcode-Sticker sparen. Obgleich Früchte mit *Laser-etching branding* innerhalb der EU vertrieben werden dürfen und europäische Firmen entsprechende Lasertechnik kommerziell vertreiben (z.B. Eurolaser GmbH, D), sieht man sie in heimischen Supermärkten noch nicht. Möglicherweise vermutet der Handel, dass die Akzeptanz der Konsumentinnen und Konsumenten dafür (noch) nicht gegeben ist.



Abb. 5.3.1: Apfel mit *laser-etching* versehen (Eurolaser, 2015)

3.3. Weiterentwicklung des Bar-Codes, QR- Codes etc.

Die Fülle an verpflichtenden und weiterführenden Informationen passt immer weniger auf die Verpackungsflächen der Lebensmittel. Deshalb wurde eine Technologie entwickelt, welche die Weitergabe aller vom Lebensmittelunternehmer zur Verfügung gestellten Daten über den Barcode auf der Verpackung auf ein Smartphone der Käufer ermöglicht. Dabei wird mit unsichtbarer, leitfähiger Tinte ein Code auf die Verpackung gedruckt (sog. *Aircode*), der bei Kontakt mit einem Smartphone-Display dessen elektrisches Feld derart verändert, sodass die hinterlegten Informationen abgerufen und durch eine gekoppelte Software ausgewertet werden können.

Ein weiterer Dateninformationsfluss kann über die Nutzung des Mediums Radiowelle gewonnen werden. Die sogenannte **Radio-frequency Identification** (RFID) arbeitet mit wenigen Millimeter großen Funkchips, die Daten über mehrere Meter an geeignete Funkempfänger senden können.

Die prinzipielle Eignung dieses Systems wurde bereits in einem Testsupermarkt der Kette Metro anhand von mit Funkchips ausgestattetem Fleisch getestet, womit Inhalt und Haltbarkeit der Produkte in den Kühltruhen überwacht werden konnten. Diese Daten lassen sich grundsätzlich auch mit Smartphones der Verbraucherinnen und Verbraucher auslesen. Es könnte einem also „der Kühlschrank sagen, welche Lebensmittel als nächstes verbraucht bzw. verzehrt werden sollte“.

Ein weiterer Trick, um „Platz zu sparen“ und dennoch die für die Lebensmittelsicherheit (sowie auch Fälschungssicherheit) notwendige Rückverfolgbarkeit zu garantieren, ist die mittlerweile technisch mögliche Nutzung sogenannter „*nano-barcodes*“. Diese bestehen aus Nanopartikeln, welche ausschließlich unter UV-Lampen sichtbar werden.

4. Literatur

Anonym (2015): Gesunde Ernährung und nachhaltige Lebensmittelproduktion. Schweizer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. (www.nfp69.ch/SiteCollectionDocuments/nfp69_programmbroschuere_d.pdf; Zugriff 20.04.2015)

Arthur R. (2014): Increasing shelf-life in fruit and vegetables. Foodproductiondaily.com (15.10.2014).

Beltran A., Valente A.J.M., Jimenez A. and Garrigos M.C. (2014): Characterization of poly (ϵ -caprolactone) based nanocomposites containing hydroxystyrol for active food packaging. Journal of Agricultural and Food Chemistry 62, 2244-2255

Corradini E., Curti P.S., Meniqueti A.B., Martins A.F., Rubira A.F. and Muniz E.C. (2014): Recent advances in food-packaging, pharmaceutical and biomedical applications of zein and zein-based materials. International Journal of Molecular Sciences 15, 22438-22470

DELEGIERTE VERORDNUNG (EU) Nr. 1363/2013 DER KOMMISSION vom 12. Dezember 2013 zur Änderung der Verordnung (EU) Nr. 1169/2011 des Europäischen Parlaments und des Rates betreffend die Information der Verbraucher über Lebensmittel im Hinblick auf die Begriffsbestimmung für „technisch hergestellte Nanomaterialien“. EU-Amtsblatt L 275/40, 20.10.2011

DIALOG-FORUM CHEMIE (2015): Was sind aktive bzw. intelligente Verpackungen? (<http://chemie-ist-in.at/DE/dialogforum-chemie/Was+sind+aktive+bzw.+intelligente+Verpackungen.aspx>; Zugriff 10.04.2015)

Eberle U. (2010): TA Swiss-Studie: Nanotechnologie im Bereich der Lebensmittel. Tagung: Regulierung von Nanomaterialien- Verantwortlicher Umgang mit verbrauchernahen Produkten (18.2.2010).

Efrati R., Natan M., Pelah A., Haberer A., Banin E., Dotan A. and Ophir A. (2014): The combined effect of additives and processing on the thermal stability and controlled release of essential oils in antimicrobial films. Journal of Applied Polymer Science, DOI: 10.1002/APP.40564

EFSA (2011): Guidance on the risk assessment of the application of nanoscience and nanotechnologies in the food and feed chain. EFSA Journal 9, 2140 [36 pp]

Eurolaser (2015): Laserschneiden und Lasermarkieren von Nahrungsmitteln und Pflanzlichem. (www.eurolaser.com; Zugriff 10.03.2015)

Fortunati E., Peltzer M., Armentano I., Jimenez A. and Kenny J.M. (2013): Combined effects of cellulose nanocrystals and silver nanoparticles on the barrier and migration properties of PLA nanobiocomposites. Journal of Food Engineering 118, 117-124

FRAUNHOFER-INSTITUT (2015): Aktive und intelligente Verpackung. (www.ivv.fraunhofer.de/content/dam/ivv/de/documents/infoblaetter/Lebensmittelqualitaet/Aktive_und_Intelligente%20_Verpackungen.pdf; Zugriff 09.04.2015)

Ho, E. (2013): Laser-etched fruit labels will make stickers obsolete- Bye-bye icky food labels. Now food information will be written directly on skin. (www.newsfeed.time.com; Zugriff 03.03.2015)

Keckeis, A., Hameter, C., von der Kammer, F., Wagner, S., Hofmann, T., Schalkhammer, T., Schlauf, M., Feldbacher, S. and Steinwider, J. (2014): Nano-Metalle in Lebensmittelkontaktmaterialien – Anwendung, Untersuchung von Lebensmittelsimulanzien und Bewertung. Ernährung aktuell 3/2014, 10-11

Keklik N.M., Demirci A. and Puri V.M. (2009): Inactivation of *Listeria monocytogenes* on unpackaged and vacuum-packaged chicken frankfurters using pulsed UV-light. Journal of Food Science 74, M431

Landec Corporation (2009): BreatheWay membrane technology- Intelligent modified atmosphere packaging. (www.breatheway.com; Zugriff 03.03.2015)

Lee J.H., Song N.B., Jo W.S. and Song K.B. (2014): Effects of nano-clay type and content on the physical properties of sesame seed meal protein composite films. Food Science and Technology 49, 1869-1875

Misra N.N., Keener K.M., Bourke P., Mosnier J.P. and Cullen P.J. (2014): In-package atmospheric pressure cold plasma treatment of cherry tomatoes. Journal of Bioscience and Bioengineering 118, 177-18.

Oehlke K. und Greiner R. (2013): Nanomaterialien in Lebensmitteln und Lebensmittelverpackungen. AID -Lebensmittel im Fokus 13-03-04/13.

Pankaj S.K., Bueno-Ferrer C., Misra N.N., Bourke P. and Cullen P.J. (2014): Zein film: Effects of dielectric barrier discharge atmospheric cold plasma. Journal of Applied Polymer Science, DOI: 10.1002/APP.40803.

Pereira V.A., de Arruda I.N.Q. and Stefani R. (2015): Active chitosan/PVA films with anthocyanins from *Brassica oleraceae* (red cabbage) as time-temperature indicators for application in intelligent food packaging. Food Hydrocolloids 43, 180-188

Perez-Espitia P.J., Ferreira Soares N .F., Teofilo F.F., dos Reis Coimbra J.S., Vitor D.M., Batista R.A., Ferreira S.O., de Andrade N.J. and Alves Medeiros E.A. (2013): Physical-mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. Carbohydrate Polymers 94, 199-208

Perez-Estevé E., Bernardos A., Martínez-Manez R. and Barrat J.M. (2013): Nanotechnology in the development of novel functional foods or their package. An overview based in patent analysis. Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture 5, 35-43

PERFOTEC (2015): Extending the shelf life of fruit and vegetables. (<http://perfotec.com/>; Zugriff 20.04.2015)

Pwc (2015): Verpackungsfreie Lebensmittel: Verbraucher setzen beim Einkauf auf Umweltschutz und Müllvermeidung. (www.pwc.com; Zugriff 10.03.2015)

Ramos M., Jimenez A., Peltzer M. and Garrigos M.C. (2014): Development of novel nanobiocomposite antioxidant films based on poly(lactic acids) and thymol for active packaging. Food Chemistry 162, 149-155

Reddy J.P. and Rhim J.W. (2014): Characterization of bionanocomposite films prepared with agar and paper-mulberry pulp nanocellulose. Carbohydrate Polymers 110, 480-488

RICHTLINIE 2002/72/EG DER KOMMISSION vom 6. August 2002 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L 220/19, 15.8.2002

Ringus D. and Moraru C.I. (2013): Pulsed light inactivation of *Listeria innocua* on food packaging materials of different surface roughness and reflectivity. *Journal of Food Engineering* 114, 331-337

Sadeghnejad A., Aroujalian A., Raisi A. and Fazel S. (2014): Antibacterial nano silver coating on the surface of polyethylene films using corona discharge. *Surface & Coatings Technology* 245, 1-8

Salmieri S., Islam F., Khan R.A., Hossain F.M., Ibrahim H.M.M., Miao C., Hamad W.Y. and Lacroix M. (2014): Antimicrobial nanocomposite films made of poly(lactic acid)-cellulose nanocrystals (PLA-CNC) in food applications. Part B: Effect of oregano essential oil release on the inactivation of *Listeria monocytogenes* in mixed vegetables. *Cellulose* 21, 4271-4285

Sanuja, S. Agalya, A. and Umapathy, M.J. (2015): Synthesis and characterization of zinc-oxide-neem oil-chitosan bionanocomposite for food packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules* 74, p 76-84.

Sanuja S., Agalya A. and Umapathy M.J. (2014): Studies on magnesium oxide reinforced chitosan bionanocomposite for active food packaging application. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 63, 733-740

Sappi Fine (2014): Schluss mit Mineralöl in Lebensmitteln- Neue Papiere mit Barriere bekommen Migrationsproblematik in den Griff. *Lebensmitteltechnik* 12/2014, 50-51

SCF (2001): Scientific Committee on Food: Opinion of the Scientific Committee on Food on the use of carbon monoxide as component of packaging gases in modified atmosphere packaging for fresh meat (adopted on 13 December 2001)
(www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier_Archive/contact_alimentaire/Fichiers_Documents/Opinions/op_13-12-2001.pdf; Zugriff 10.04.2015)

Shin S.H., Kim S.J., Lee S.H., Park K.M. and Han J. (2014): Apple peel and carboxymethylcellulose-based nanocomposite films containing different nanoclays. *Journal of Food Science*, DOI: 10.1111/1750-3841.12356.

Shin Y.J., Song H.Y., Jo W.S., Lee M.J. and Song K.B. (2013): Physical properties of a barley protein/nano-clay composite film containing grapefruit seed extract and antimicrobial benefits for packaging *Agaricus bisporus*. *International Journal of Food Science and Technology* 48, 1736-1743

Somavat R., Kamonpatana P., Mohamed H.M.H. and Sastry S.K. (2012): Ohmic sterilization inside a multi-layered laminate pouch for long-duration space missions. *Journal of Food Engineering* 112, 134-143

Song F., Xu C., Bao W.Y., Wang X.L. and Wang Y.Z. (2015): Bamboo (*Neosinocalamus affinis*)-based thin film, a novel biomass material with high performances. *Carbohydrate Polymers*, 119, 167-172

Spinner, J (2014): FDA sees the light on label-less food marking. *FoodProductiondaily.com*. 22.05.2014; Zugriff 10.03.2015

Standard (2014): Lebensmittelfrische: Ein Sensor für jedes Steak. 6.5.2014.

Stoica-Gutun A., Stroescu M., Jipa I., Dobre L., Jinga S. and Zaharescu T. (2012): The effect of UV-irradiation on polyvinylalcohol composites with bacterial cellulose. *Macromol. Symp.* 315, 198-204

Töpfl S. und Bader H. (2013): Automatisierte Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln. Präsentation: (www.fei-bonn.de; Zugriff 10.03.2015)

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 und zur Aufhebung der Richtlinien 80/590/EWG und 89/109/EWG

VERORDNUNG (EU) Nr. 1169/2011 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 25. Oktober 2011 betreffend die Information der Verbraucher über Lebensmittel und zur Änderung der Verordnungen (EG) Nr. 1924/2006 und (EG) Nr. 1925/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates und zur Aufhebung der Richtlinie 87/250/EWG der Kommission, der Richtlinie 90/496/EWG des Rates, der Richtlinie 1999/10/EG der Kommission, der Richtlinie 2000/13/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, der Richtlinien 2002/67/EG und 2008/5/EG der Kommission und der Verordnung (EG) Nr. 608/2004 der Kommission. *EU-Amtsblatt L 304/18*

WHEYLAYER (2015): Barriere biopolymers for sustainable packaging (www.wheylayer.eu/de/; Zugriff 20.04.2015)