

Die Zukunft von technisch hergestellten Nanomaterialien im Lebensmittelbereich

Ralf Greiner

Max Rubner-Institut,
Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel,
Institut für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik,
Karlsruhe

Lebensmittelnanotechnologie

Einsatzbereiche

➤ Verfahren

- Wärme-/Stofftransport
- Nano-Reaktionstechnik
- Nano-Biotechnologie
- Molekulare Synthese

➤ Produkte

- Transport
- Formulierung
- Verpackung

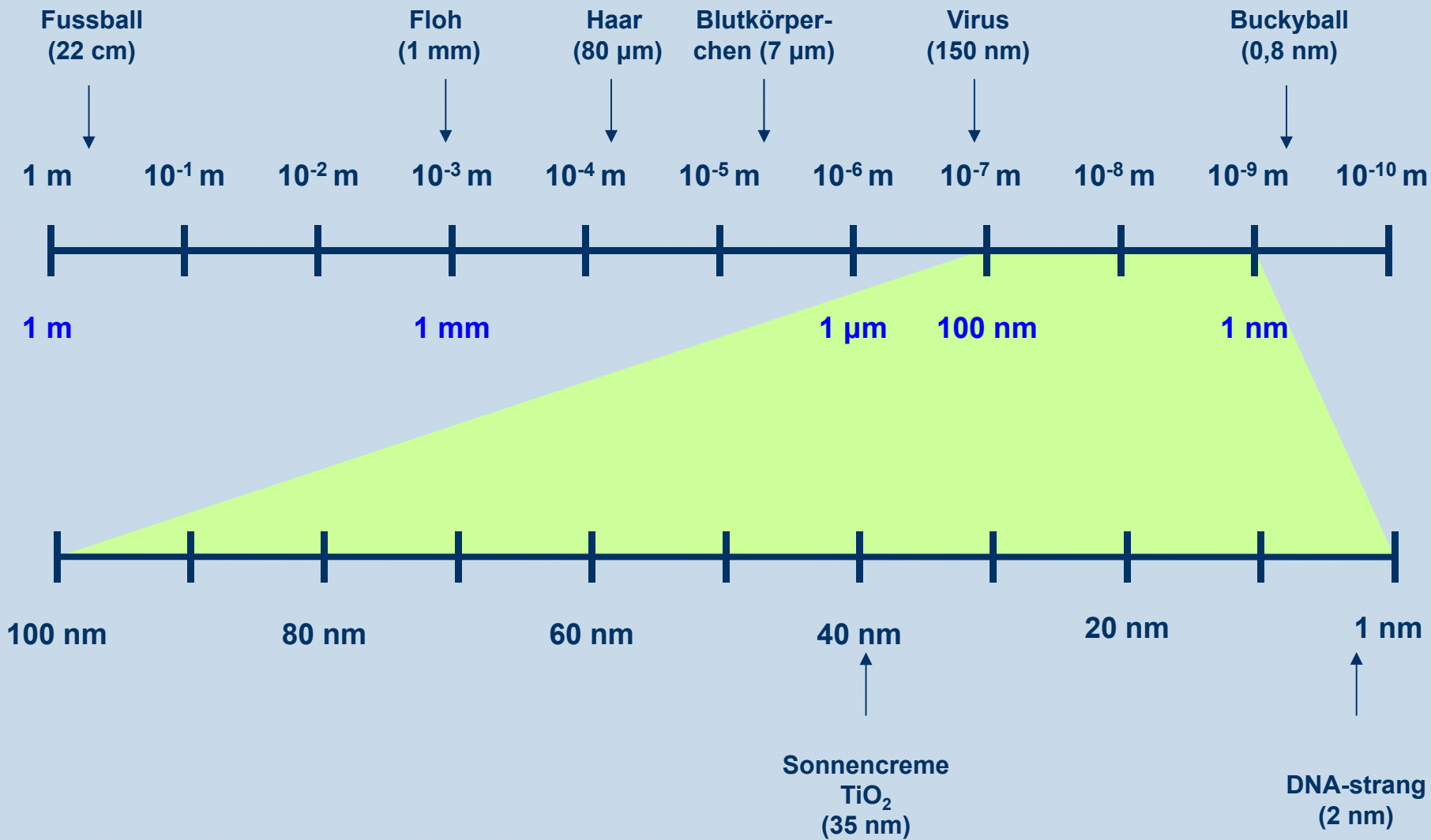
➤ Sicherheit

- Nano-Sensoren
- Nano-Tracer

➤ Materialien

- Nanopartikel
- Nanoemulsionen
- Nanokomposite
- nanostrukturierte Materialien

Prognosen zufolge hätte der Markt für Nanomaterialien im Lebensmittelsektor schon in den letzten Jahren stark ansteigen sollen



Herstellung von Nanomaterialien

Top Down

- Anwendung mechanischer oder thermischer Energie
 - (pflanzliches Material, mineralische Materialien)



Bottom Up

- Aufbau der Nanopartikel aus einzelnen Molekülen
 - Anwendung chemischer Reaktionen (z.B. enzymatisches Verlinken von Proteinen)
 - Molekulare Selbstassoziation / Selbstaggregation (z.B. Mizellen)

Nanotechnologie versus Nanomaterialien

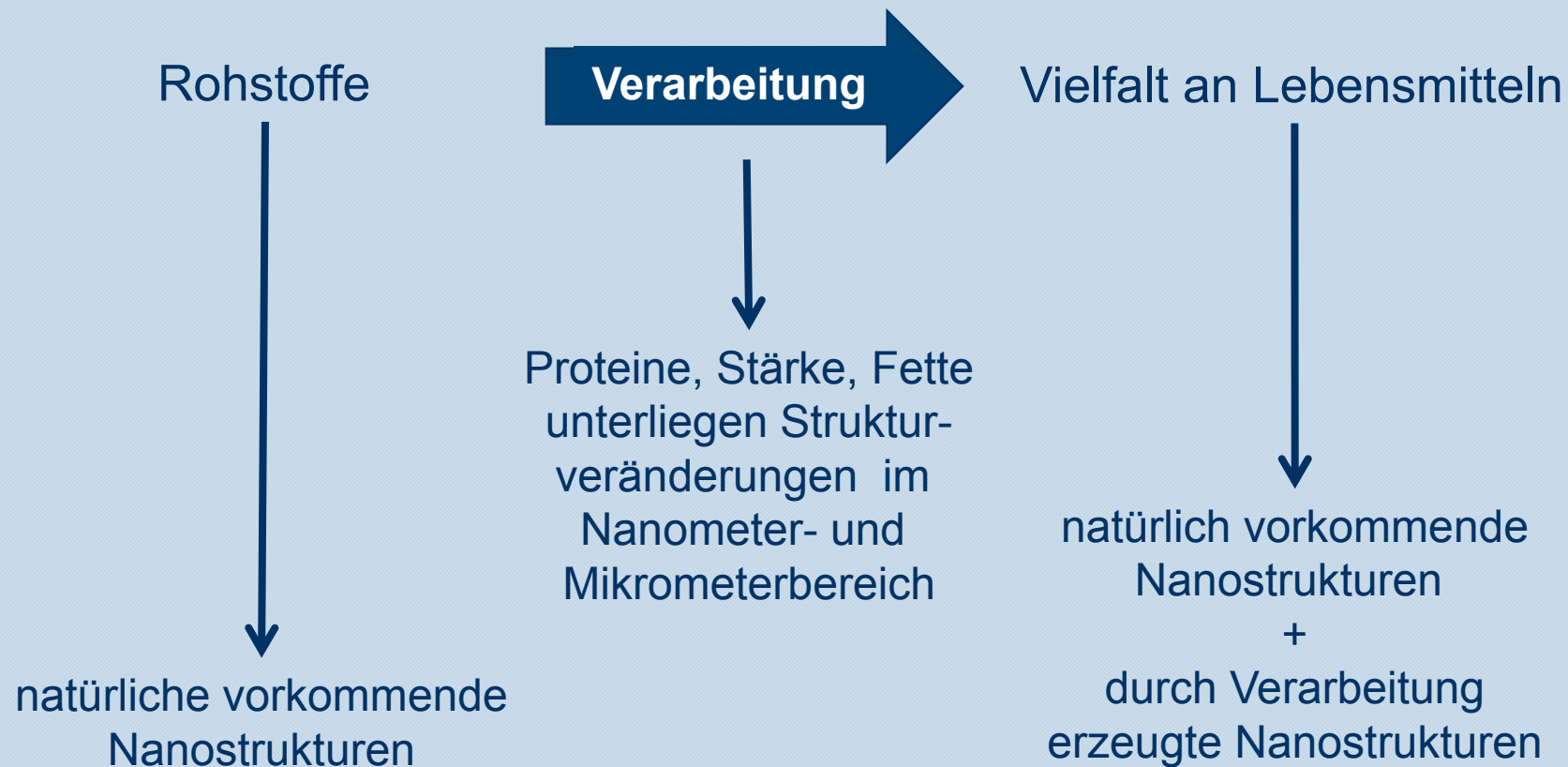
- Verfahren, die zur Nanotechnologie gezählt werden, liefern Nanomaterialien

Ist ein **Kann** aber kein **Muss** !!!

- Klassische, konventionelle Verfahren führen nicht zu Nanomaterialien

Ist ein **Kann** aber kein **Muss** !!!

Lebensmittelverarbeitung



Natürlich vorkommende Nanostrukturen

- globuläre Lebensmittelproteine:
1 bis 10 nm (echte Nanopartikel)
- Fleischstruktur (Myofibrillen)
- Polysaccharide und Lipide: lineare Polymere
< 1 nm in der Dicke (1-dimensionale Nanostruktur)
- Zellulosefasern in der pflanzlichen Zellwand
(2-dimensionale Nanostruktur)

Durch Verarbeitung erzeugte Nanostrukturen

viele Verarbeitungsverfahren wie z.B. Koagulieren, Emulgieren oder Homogenisieren erzeugen neue Nanostrukturen

- Milch
 - Fettkügelchen: ~100 nm

- Schäume / Emulsionen
 - 2-dimensionale Nanostruktur (z.B. Bierschaum, Eiscreme, Schlagsahne, Saucen, Butter, Margarine)

- Pudding / Joghurt
 - 3-dimensionale Nanostruktur

Potentielle Anwendungen von Nanomaterialien im Lebensmittelsektor

Nano outside

Nano inside

**Nanomaterialien im
Lebensmittelsektor**



**Neue LM-
strukturen
z.B. Nano-
emulsionen**



Lebensmittelstrukturen

Eigenschaften

- Mundgefühl
- Aromaeindruck
- Energiedichte
-

Strukturierung von Lebensmitteln Salzreduktion / Fettreduzierte Eiscreme

„Nano“-Speisesalz (EP2252166 05.01.2011)

- Reduzierung des Salzgehaltes insbesondere in verarbeiteten Lebensmitteln
- Herstellung aufwändig
- Partikelgröße: Flammgassynthese $S \approx 47 \text{ m}^2/\text{g}$ (60 nm), Kugelmahlen in Öl (500 – 1000 nm)

„Nano“ Eiscreme

- Aufschlagen des Eiscrememix mit flüssigem Stickstoff zur Erzeugung von Nano-Eiskristallen
- Cremigkeit durch Nano-Eiskristalle
- Reduzierung des Fettgehaltes

Potentielle Anwendungen von Nanomaterialien im Lebensmittelsektor

Nano outside

Nano inside



Lebensmittelzusätze und Nahrungsergänzungsmittel

Siliziumdioxid (E 551) und Silikate

- als Nahrungsergänzungsmittel
- zur Verbesserung technischer Eigenschaften
 - nanoskaliges amorphes SiO_2 → agglomerierte Einzelpartikel
 - Trockeneipulver, Tomatenpulver, Kaffeeweißer
 - seit den 60er Jahren verwendet

Titandioxid (E 171)

- weißes Pigment, Trennmittel
- Dragees, Kaugummi, Überzüge

Lebensmittelzusätze und Nahrungsergänzungsmittel

Nahrungsergänzungsmittel

➤ Bioverfügbarkeit:

- Nano-Se in grünem Tee (Shenzhen Become Industry & Trade Co., Ltd. (China))
- Nano-Pt (Nippon Luna Platinum Yogurt (Japan))
- Nano-Mg, Nano-Zn, Nano-Ca, Nano-Fe (Mag-I-Cal.com (USA))

Organische Verbindungen als Trägersysteme

- Coenzym Q10 / α -Liponsäure
- Benzoesäure
- Citronensäure
- Ascorbinsäure (Vitamin C)
- Vitamin A, D, E, K
- Soja Isoflavone
- β -Carotin
- Lycopin
- Lutein
- Omega-3-Fettsäuren
- Phytosterol

Beispiele:

- NovaSOL[®] Solubilisate
(Aquanova AG, Deutschland)
- Nutralease[™]
(NutraLease Ltd., Israel)
- VESIsorb[®]
(Vesifact AG, Schweiz)

Potentielle Anwendungen von Nanomaterialien im Lebensmittelsektor

Nano outside

**LM-
verarbeitung
z.B.
Nanofiltration**

Nano inside

**Neue LM-
strukturen
z.B. Nano-
emulsionen**

**Nanomaterialien im
Lebensmittelsektor**

**LM-
zusätze
z.B. Mineral-
stoffe**

Lebensmittelverarbeitung

Nanofiltration

- Nanokeramik für Gewerbe-Fritteusen
- Abwasser-/Abluftbehandlung
- Lebensmittelindustrie
 - weltweite Markt für Nanofiltrationsmembranen: ca. 240 Millionen Euro in 2012
 - Wasseraufbereitung: ca. 73% der finanziellen Aufwendungen
 - weitere wichtige Anwendungen: Milch- und Zuckerindustrie
 - Schätzung: rund 300.000 m² Nanofiltrationsmembranen werden zurzeit von der Lebensmittelindustrie eingesetzt

Potentielle Anwendungen von Nanomaterialien im Lebensmittelsektor



Lebensmittelanalytik: Prozess- und Produktkontrolle

Nanosensoren / Nanoindikatoren

- Nanomaterialien für Biosensoren:
 - Kohlenstoffnanoröhrchen, Fullerene, Nanostäbchen, -drähte und -partikel, Dendrimere ...

- Erfassung pathogener Keime
- Erfassung von Toxinen, Allergenen usw.
- Qualitätskontrolle (Frische usw.)
- Rückverfolgbarkeit
-

Potentielle Anwendungen von Nanomaterialien im Lebensmittelsektor



Lebensmittelkontaktmaterialien

Verpackungen / Oberflächen

- antimikrobielle Beschichtung (z.B. Nano-Ag)
 - FresherLonger Miracle Food Storage, The Sharper Image (USA)
 - Antibakterielle Küchenutensilien, Nano Care Technology Ltd. (Hong Kong)
 - Nano Silver Spray, Nanogist Co. Ltd. (Südkorea)
 - Babytassen mit Nano-Silber-Schnuller, Baby Dream Co. Ltd. (Südkorea)

Lebensmittelkontaktmaterialien

Verpackungen

- antimikrobielle Beschichtung (z.B. Nano-Ag, Nano-ZnO, Release-Systeme)
- verbesserte mechanische und technische Eigenschaften (z.B. Nano-Ton, Nano Titannitrid)
- verbesserte Barriereigenschaften gegenüber Gasen und Wasserdampf (z.B. Nano-Ton)
- UV-Schutz bei transparenten Materialien (z.B. Nano-Titanoxid)
- Antihaftbeschichtung
- aktive und intelligente Materialien (z.B. Nano-Ton mit Metalloxiden)
-

Lebensmittelverpackungen

Aktive Verpackungen

- ändern aktiv die Bedingungen für das verpackte Lebensmittel, um dessen Haltbarkeit zu verlängern oder dessen Zustand zu erhalten bzw. zu verbessern

Intelligente Verpackungen

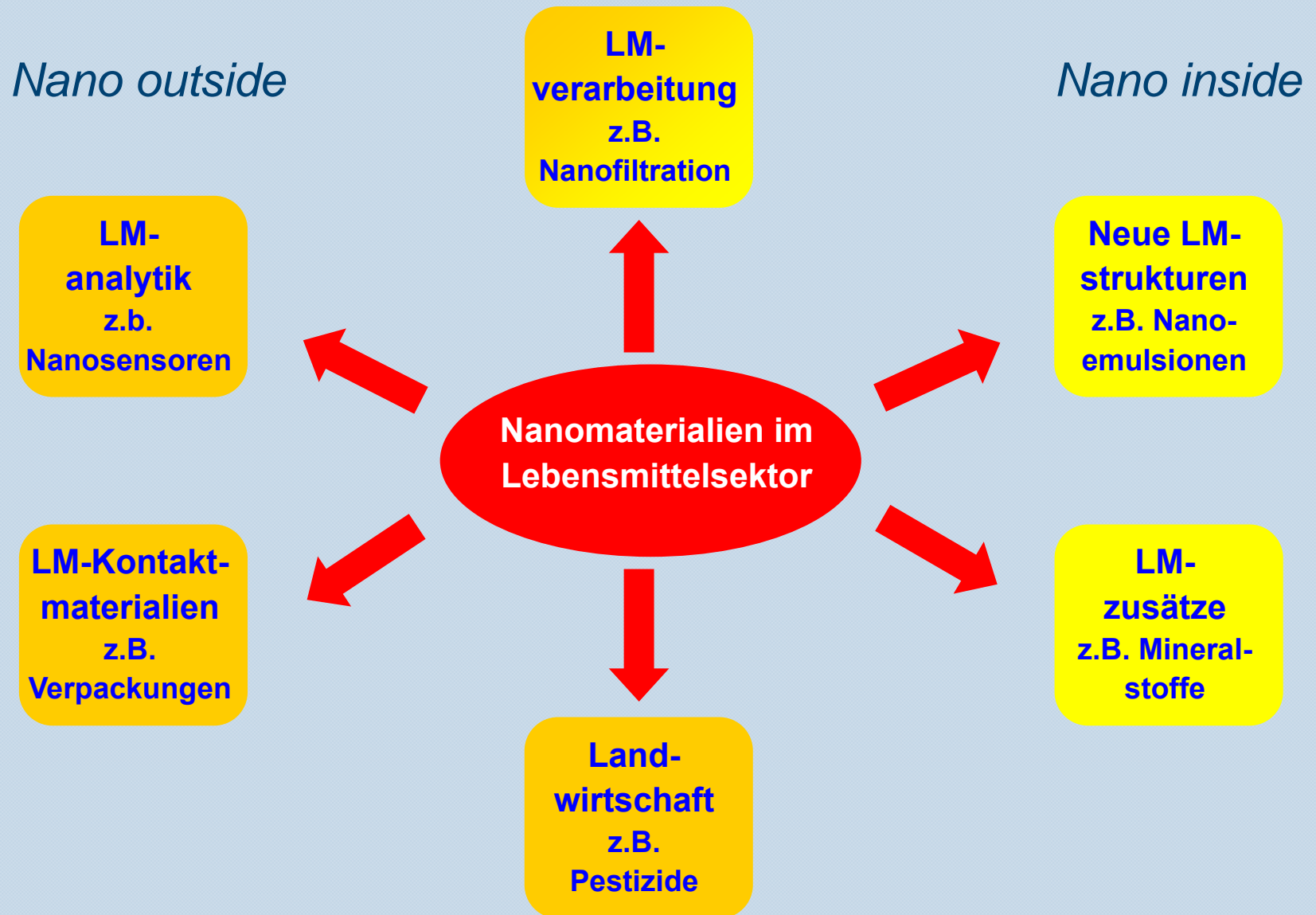
- geben Auskunft über den momentanen Qualitätszustand des verpackten Lebensmittels

Lebensmittelkontaktmaterialien

Oberflächen

- antimikrobielle Eigenschaften (z.B. Nano-Ag)
- verbesserte mechanische Eigenschaften
- Wasser- und Schmutzabweisende Oberflächen
-

Potentielle Anwendungen von Nanomaterialien im Lebensmittelsektor



Nanomaterialien im Futtermittelsektor

- **Nano-Fe, Nano-Se, Nano-Zn**
 - verbesserte Bioverfügbarkeit
- **Nano-Ag**
 - Antibiotikurersatz, antimikrobielles Agens in Futtermittelkontaktmaterialien, senkt Aflatoxintoxizität
- **Nano-ZnO**
 - Antidiarrhoikum
- **Nano-Ton**
 - Adsorbens für Mykotoxine
- **Polystyrol-basierende Nanopartikel**
 - Adsorbens für Bakterien
- **Nanoskalige Trägersysteme für Nährstoffe / bioaktive Substanzen**

Marktsituation

- höchste Anzahl an Produkten derzeit hauptsächlich in den USA, Australien, Südkorea und Israel
- Zurückhaltung auf dem europäischen Markt

Quelle: Chaudhry *et al.*, 2008

- Marktsituation unklar bzw. unübersichtlich
 - es existieren kaum Register (Frankreich, Dänemark)
 - Kennzeichnung in der EU seit Dezember 2014 erforderlich
 - das Vorliegen von synthetischen Nanomaterialien lässt sich in vielen Produkten nicht eindeutig klären

EU Kommission

Empfehlung vom 18.10.2011 zur Definition von Nanomaterialien

- „**Nanomaterial**“ ist ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das **Partikel in ungebundenem Zustand**, als **Aggregat** oder als **Agglomerat** enthält, und bei dem **mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung** ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von **1 nm bis 100 nm** haben.
- „einzige definierende Eigenschaft sollte die Größe sein“
“die Größe stellt das einzige universell anwendbar Merkmal dar, um Nanomaterialien zu charakterisieren und ist die am besten geeignete Messgröße für derartige Materialien“

EU Kommission

Empfehlung vom 18.10.2011 zur Definition von Nanomaterialien

- „**Partikel**“ ist ein sehr kleines Teilchen einer Substanz mit definierten physikalischen Grenzen
- „**Agglomerat**“ ist eine Ansammlung schwach gebundener Partikel oder Aggregate, in der die resultierende Oberfläche ähnlich der Summe der Oberflächen der einzelnen Bestandteile ist
- „**Aggregat**“ ist ein Partikel aus fest gebundenen oder verschmolzenen Partikeln
- auch Fullerene, Graphenflocken und einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren mit einem oder mehreren Außenmaßen unter 1 nm sind als Nanomaterialien zu betrachten

Nanospezifische Regelungen innerhalb der Europäischen Union

- Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 über Lebensmittelzusatzstoffe
- Verordnung (EU) Nr. 10/2011 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- Verordnung (EG) Nr. 450/2009 über aktive und intelligente Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen
- Verordnung (EU) Nr. 1169/2011 betreffend die Information der Verbraucher über Lebensmittel
- Verordnung (EU) Nr. 2283/2015 über neuartige Lebensmittel und neuartige Lebensmittelzutaten

Verordnung (EU) Nr. 2283/2015 über neuartige Lebensmittel und neuartige Lebensmittelzutaten

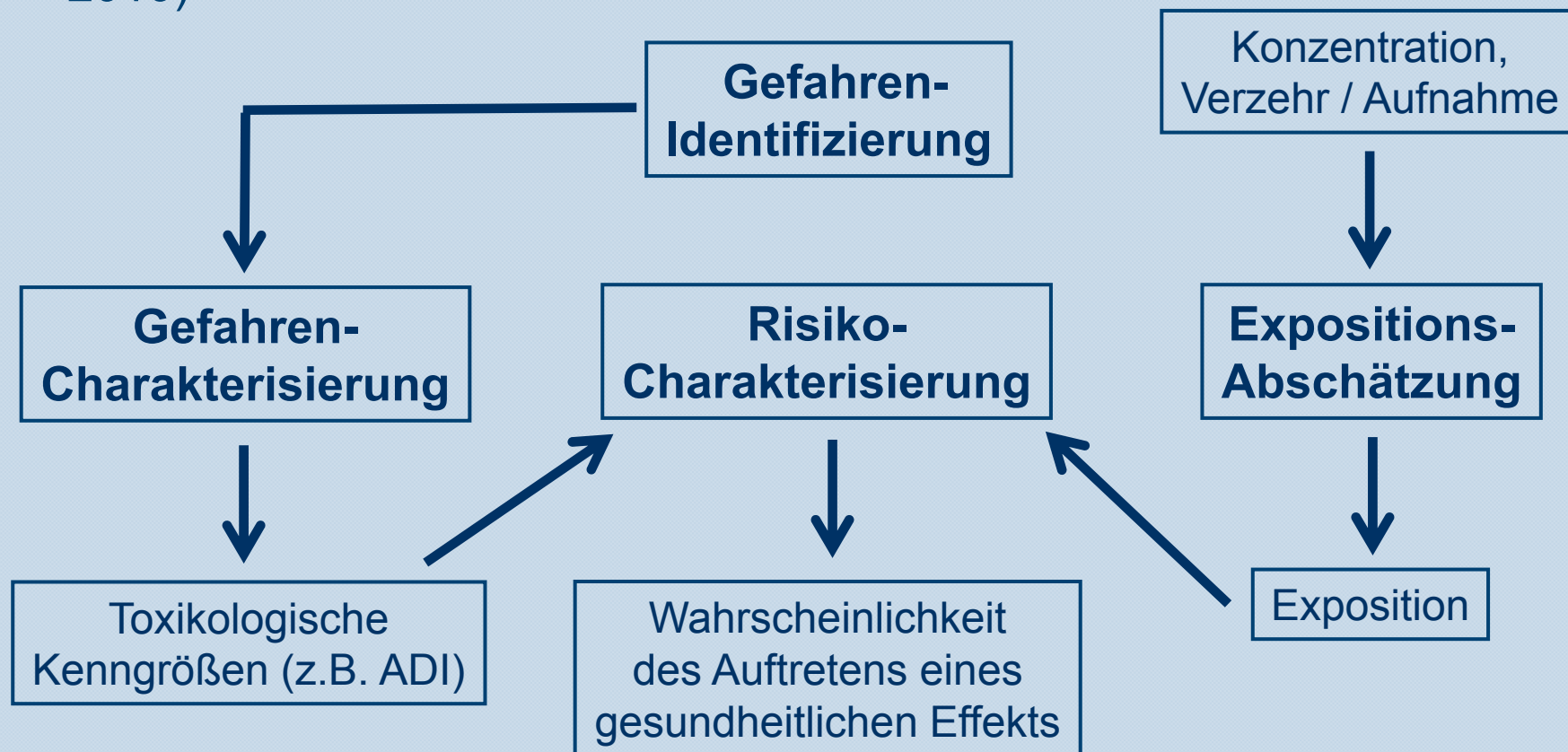
- **„technisch hergestelltes Nanomaterial“** - jedes **absichtlich hergestellte Material**, das in einer oder mehreren Dimensionen eine Abmessung in der **Größenordnung von 100 nm oder weniger** aufweist oder deren **innere Struktur oder Oberfläche aus funktionellen Kompartimenten** besteht, von denen viele in einer oder mehreren Dimensionen eine Abmessung in der Größenordnung von 100 nm oder weniger haben, einschließlich **Strukturen, Agglomerate und Aggregate**, die zwar größer als 100 nm sein können, deren durch die **Nanoskaligkeit bedingte Eigenschaften** jedoch erhalten bleiben

Verordnung (EU) Nr. 2283/2015 über neuartige Lebensmittel und neuartige Lebensmittelzutaten

- zu den durch die **Nanoskaligkeit bedingten Eigenschaften** gehören:
 - diejenigen Eigenschaften, die im Zusammenhang mit der großen spezifischen Oberfläche des betreffenden Materials stehen
 - besondere physikalisch-chemische Eigenschaften, die sich von den Eigenschaften desselben Materials in nicht nanoskaliger Form unterscheiden

Risikobewertung von Nanomaterialien

- die bewährten internationalen Ansätze lassen sich anwenden (EFSA 2010)



Risikobewertung von Nanomaterialien

- gemäß der Empfehlung der EU Kommission zur Definition von Nanomaterialien muss mindestens ihre Größe bestimmt werden
 - Toxizitätsdaten müssen aber mit den Eigenschaften der Nanomaterialien in Zusammenhang gebracht werden

Akute Toxizität von Kupfernanopartikeln nach oraler Gabe

- Tiermodell: Maus
- Einzeldosis - oral

Partikel	Größe	Spezifische Oberfläche [cm ² /g]	Partikelanzahl pro Mikrogramm
Mikro-Kupfer	17 µm	3,99 * 10 ²	44
Nano-Kupfer	23 nm	2,95 * 10 ⁵	1,7 * 10 ¹⁰
Kupferionen	0,072 nm	6,1 * 10 ⁵	9,4 * 10 ¹⁵

- Gewebe nach 48 Stunden analysiert
- **relative Toxizität:**
Kupferionen > Nanokupfer > Mikrokupfer
- **keine Nanopartikel im Gewebe nachgewiesen**

Chen *et al.*, 2006

Risikobewertung von Nanomaterialien

- gemäß der Empfehlung der EU Kommission zur Definition von Nanomaterialien muss mindestens ihre Größe bestimmt werden
 - Toxizitätsdaten müssen aber mit den Eigenschaften der Nanomaterialien in Zusammenhang gebracht werden

- Eigenschaften von Nanomaterialien:
 - Größe / Größenverteilung
 - Partikelanzahlkonzentration
 - Form
 - spezifische Oberfläche
 - chemische Zusammensetzung
 - Oberflächenchemie (Hydrophobie, Hydrophilie)
 - Oberflächenbeschaffenheit
 - Oberflächenladung / Ladungsverteilung
 - Kristallstruktur

Risikobewertung von Nanomaterialien

- gemäß der Empfehlung der EU Kommission zur Definition von Nanomaterialien muss mindestens ihre Größe bestimmt werden
 - Toxizitätsdaten müssen aber mit den Eigenschaften der Nanomaterialien in Zusammenhang gebracht werden

- die Eigenschaften von Nanomaterialien bestimmen ihr(e):
 - chemische Reaktivität
 - Löslichkeit
 - Persistenz
 - Agglomerations- und Aggregationsverhalten
 - Interaktion mit der Umgebung

Wechselwirkung der Nanomaterialien mit der Umgebung

- die toxischen Eigenschaften, die von Nanomaterialien ausgehen, hängen davon ab wie der Körper sie „wahrnimmt“ und dann abhängig von Ort und Zeit mit ihnen in Wechselwirkung tritt – dynamischer Prozess

Verfahren zur Ermittlung der Partikelgröße in Lebensmitteln

Verfahren zur Partikelanalyse können in Ensemble- oder Einzelpartikeltechniken unterteilt werden:

Ensembletechniken:

- Einzelpartikel können nicht erfasst werden
- die Eigenschaften einer statistisch signifikanten Anzahl von Partikeln wird gleichzeitig erfasst (z.B. dynamische Lichtstreuung (DLS))
- Informationen zu Form und Oberfläche werden nicht erhalten

Einzelpartikeltechniken:

- Eigenschaften von einzelnen Partikel werden erfasst
- Information zu einem Partikelkollektiv werden durch Verarbeitung der Daten einer Vielzahl von Einzelpartikeln erhalten (z.B. Elektronenmikroskopie)
- Informationen zu Form und Oberfläche können erhalten werden

Analytische Verfahren Herausforderungen

- wenig Information über tatsächliche Anwendung
 - Komplexität und Vielfältigkeit von LM-matrices, unterschiedliche NP

Nanopartikel

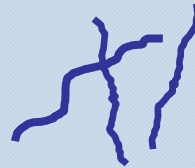
Kugeln



irregulär geformte Partikel



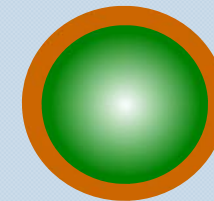
Fasern



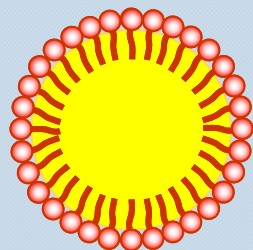
Kristalle



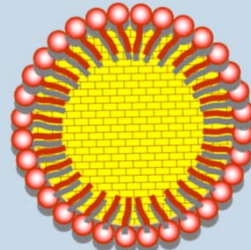
„Kapseln“



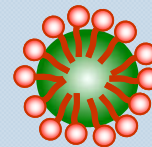
O/W Emulsionen



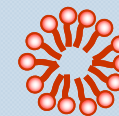
Solid Lipid Nanopartikel (SLN)



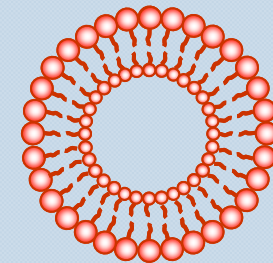
Produktmicelle



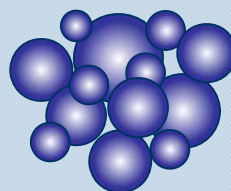
Emulgatormicelle



Liposom

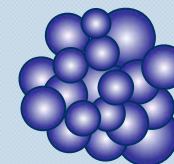


Agglomerat



Partikel werden durch schwache Kräfte wie z.B. van der Waals Wechselwirkungen zusammengehalten

Aggregat



Partikel werden durch starke Kräfte wie z.B. metallische Bindungen zusammengehalten

Analytische Verfahren Herausforderungen

- wenig Information über tatsächliche Anwendungen
 - Komplexität und Vielfältigkeit von LM-matrices, unterschiedliche NP
- fast keine zertifizierten Standards oder Referenzmaterialien, keine internen Standards
 - unterschiedliche NP
- Probennahme
 - Inhomogenität (Größenverteilung, räumliche Verteilung)
- Probenvorbereitung
 - Instabilität (z.B. Agglomeration, Löslichkeit, Abbau)
 - Wechselwirkung mit der Matrix (z.B. Adsorption, Koronabildung)

Analytische Verfahren Herausforderungen

- Vorliegen natürlich vorkommender Nanopartikel (biogen, geogen) und/oder nanoskaliger Kontaminanten (Umwelt, FCM)
- Partikelgröße bzw. Partikelgrößenanzahlverteilung hängt vom verwendeten analytischen Verfahren ab

Nachweis und Charakterisierung von Nanomaterialien

Unterschiede in den Größenbestimmungen

Partikel	nominal [nm]	TEM [nm]	AFM [nm]	DLS [nm]	FFF [nm]
TiO ₂ 1 mg/L	5	16.1 +/- 6.4	3.7 +/- 2.1	665 +/- 135 (30 mg/L)	2.1 (100 mg/L)
ZnO 1 mg/L	20	12.2 +/- 4.5	25.7 +/- 8.5	1,207 +/- 649 (30 mg/L)	228.3 (100 mg/L)
Quantum Dots 1.92 µg/L	6-10	6.5 +/- 1.9	5.9 +/- 3.4	77 +/- 62	14.3

Domingos *et al.*, Environ. Sci. Technol. **43**: 1282-1288 (2009)

Analytische Verfahren Herausforderungen

- Vorliegen natürlich vorkommender Nanopartikel (biogen, geogen) und/oder nanoskaliger Kontaminanten (Umwelt, FCM)
- Partikelgröße bzw. Partikelgrößenanzahlverteilung hängt vom verwendeten analytischen Verfahren ab
- quantitativer Nachweis unter 20 - 30 nm nahezu unmöglich
 - D_{\min} des analytischen Systems
- Sensitivität des analytischen Systems (ppm, ppb)
- Vorliegen von mehr als einer Art von NP

Nanomaterialien im Lebensmittelsektor

Treiber der weiteren Entwicklung

- Oberflächen von Verarbeitungsmaschinen, nanostrukturierte Filter sowie nanostrukturierte und nanoskalige Adsorbentien und Katalysatoren (LM-verarbeitung)
- Nanosensoren für die Detektion von Pathogenen, Kontaminanten (LM-sicherheit)
- Verpackungen (Barriere, aktiv, intelligent) (LM-qualität, LM-haltbarkeit)
- Überwachungs- und Nachverfolgungssysteme (Rückverfolgbarkeit)
- Schaffung neuer Texturen, Aromen und Geschmack (neue LM)
- geringere Mengen an Fett, Salz, Zucker und Konservierungsmittel (ernährungsphysiologische Qualität)
- effiziente Anlieferung von bioaktiven und Nährstoffen (funktionelle LM)

Anwendung von Nanomaterialien im Agrarsektor Verfügbarkeit im Markt

➤ Lebensmittelkontaktmaterialien

- Silber
- Ton
- Komposite
- Titandioxid

➤ Lebensmittelzusätze

- Titandioxid
- Siliziumdioxid
- Trägersysteme
- Zinkoxid

➤ Pestizide

- Trägersysteme

EFSA supporting publication 2014:EN-621

Anwendung von Nanomaterialien im Agrarsektor In der Entwicklung

➤ Lebensmittelkontaktmaterialien

- Komposite
- Silber
- Ton
- Gold

➤ Lebensmittelzusätze

- Trägersysteme
- Silber
- Komposite
- Nisin

➤ Pestizide

- Trägersysteme

EFSA supporting publication 2014:EN-621

Nanomaterialien im Lebensmittelsektor Hindernisse einer breiten Marktdurchdringung

- regulatorische Herausforderungen
 - Definition von Nanomaterialien
 - analytische Schwierigkeiten

- öffentliche Wahrnehmung
 - Offener Dialog aller Stakeholder
 - Interpretation der gesetzlichen Vorschriften
 - Darlegung von Chancen / Potentialen

Danke für Ihre Aufmerksamkeit

Ralf Greiner

Institut für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik
Max Rubner-Institut
Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel
Haid-und-Neu-Straße 9 • D-76131 Karlsruhe
Tel.: ++49 (0)721 6625 300 • Fax: ++49 (0)721 6625 303
ralf.greiner@mri.bund.de • www.mri.bund.de