

# Nanomaterialien in Lebensmittelverpackungen

**Dr. Karla Pfaff**

**Dr. Jutta Tentschert**

# Rechtliche Anforderungen

## Verordnung (EG) 1935/2004

⇒ Die Anforderungen dieser Verordnung gelten auch für die Verwendung von Nanomaterialien!

### Artikel 3 - Allgemeine Anforderungen

- (1) Materialien und Gegenstände, einschließlich aktiver und intelligenter Materialien und Gegenstände, sind nach guter Herstellungspraxis so herzustellen, dass sie unter den normalen oder vorhersehbaren Verwendungsbedingungen keine Bestandteile auf Lebensmittel in Mengen abgeben, die geeignet sind,
- ◆ die menschliche Gesundheit zu gefährden  
oder
  - ◆ eine unvermeidbare Veränderung der Zusammensetzung der Lebensmittel herbeizuführen  
oder
  - ◆ eine Beeinträchtigung der organoleptischen Eigenschaften der Lebensmittel herbeizuführen.
- (2) Kennzeichnung, Werbung und Aufmachung der Materialien und Gegenstände dürfen den Verbraucher nicht irreführen.

# Rechtliche Anforderungen

## Verordnung (EG) 1935/2004

### Artikel 11 - Gemeinschaftszulassung

(5) Der Antragsteller oder der Unternehmer, der den zugelassenen Stoff oder Materialien oder Gegenstände, die den zugelassenen Stoff enthalten, verwendet, unterrichtet die Kommission unverzüglich über neue wissenschaftliche oder technische Informationen, die die Bewertung der Sicherheit des zugelassenen Stoffes in Bezug auf die menschliche Gesundheit berühren könnten. Falls erforderlich, überprüft die Behörde die Bewertung.

# Rechtliche Anforderungen

## Verordnung (EG) 1935/2004

### Artikel 2 - Definitionen

#### - Aktive Materialien und Gegenstände:

Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, die Haltbarkeit eines verpackten Lebensmittels zu verlängern oder dessen Zustand zu erhalten bzw. zu verbessern. Sie sind derart beschaffen, dass sie gezielt Bestandteile enthalten, die Stoffe an das verpackte Lebensmittel oder die das Lebensmittel umgebende Umwelt abgeben oder diesen entziehen können.

#### - Intelligente Materialien und Gegenstände:

Materialien und Gegenstände, mit denen der Zustand eines verpackten Lebensmittels oder die das Lebensmittel umgebende Umwelt überwacht wird

# Rechtliche Anforderungen

Sollen Nanomaterialien in Materialien und Gegenständen für den Lebensmittelkontakt eingesetzt werden, sind deshalb erforderlich:

- ⇒ Kenntnisse der physikalisch-chemischen Eigenschaften des verwendeten Nanomaterials
- ⇒ Kenntnisse der Migration in Lebensmittel (einschließlich möglicher Auswirkungen auf den Übergang anderer Substanzen, z. B. katalytische Effekte, „Schlepper“-Effekte)
- ⇒ Kenntnisse der toxikologischen Eigenschaften des verwendeten Nanomaterials

# Einsatzgebiete

- ◆ Ausrüstung von Oberflächen (z.B. Antimikrobielle Beschichtung)  
Bsp.: Nano-Silberbeschichtung
- ◆ Verbesserte mechanische und technische Eigenschaften  
Bsp.: Nano-Ton; Nano-Titannitrid
- ◆ Barrierewirkung gegenüber Gasen und Wasserdampf  
Bsp.: Nano-Ton
- ◆ Spezifische Absorption von Gasen  
Nano-Ton in Kombination mit Metalloxiden (???)
- ◆ UV-Schutz bei transparenten Materialien  
Bsp.: Nano-Titandioxid
- ◆ Aktive und intelligente Materialien  
Bsp.: Nano-Ton mit Metalloxiden

# Anwendungen

## Unterscheidung zwischen:

### a) freien Nanopartikeln

- ◆ Bsp.: Nachträgliche Oberflächenbehandlung durch Verbraucher z. B. mit Nano-Silber (Tücher, Sprays)

### b) an Oberflächen gebundenen Nanopartikeln

- ◆ Bsp.: mit Silberteilchen behandelte Polypropylen-Behälter oder Innenauskleidungen von Kühlschränken  
SiO<sub>x</sub>-Beschichtung von PET-Flaschen

### c) in Matrices eingebetteten Nanopartikeln

- ◆ Bsp.: Nano-Ton in Polymer-Schicht, als innerste Schicht von Mehrschichtfolien

# Anwendungen

## 1. „Traditionelle“ Materialien, die Nanomaterialien enthalten:

- ⇒ Verpackungsmaterialien      Komposit aus Polyamiden (Nylon) + Nano-Ton-Partikeln (Nanocor Ltd.)
- eingesetzt für:  
Flaschen (mehrschichtig), Folien, Container,  
beschichtetes Papier & Karton
- Handelsnamen:
- Imperm® (ColorMatrix Europe)
  - Durethan® KU2-2601 (LANXESS Deutschland GmbH)
  - Aegis™ NC (Honeywell Polymers)
- Biologisch abbaubares Polymer-Nanomaterial  
(Komposit aus Stärke und / oder Cellulose +  
Nano-Tonpartikel als Additiv)
- eingesetzt für: Schalen

# Anwendungen

⇒ Materialien, die bei der Herstellung und Verarbeitung von Lebensmitteln verwendet werden

Nanofiltration (Nanokeramik, Nano-Silizium)

OilFresh, USA:

eingesetzt für Gewerbe-Fritteusen

Universität Nebraska, Lincoln, USA:

Kaffee-Filterpapier (Coffein-Entfernung)

# Anwendungen

## 2. Nanomaterialien in intelligente Verpackungen („Nanosensoren“):

Druckfarben, die auf Nanopartikeln basieren: Inkbyte®  
Nanoskalige Pigmente, Farben,  
Gravuren

eingesetzt als: „Printed Digital Content“

Reaktive Nanoschichten: Raflatac® Pro Label von UPM

Raflatac

eingesetzt als:

Schwefelwasserstoffindikator

# Anwendungen

## 3. Nanomaterialien in aktiven Verpackungen („Scavenger“) ?????:

Kombination von Nanokomposit- Barriere und „Sauerstoff- Scavenger“

Aegis™ OX  
(Honeywell Polymers, USA)

Komposit aus Polyamid (Nylon) +  
Nano-Ton-Partikeln  
eingesetzt für Bier-Mehrschichtflaschen

# Anorganische Verbindungen - Siliciumdioxid

## Siliciumdioxid (SiO<sub>x</sub>)

nanopartikuläre Oberflächenbeschichtung für Kunststoffflaschen < 100 nm

- ◆ Herstellung: *in situ* aus Hexamethyldisiloxan und Hexamethyldisilazan
- ◆ Verwendung: als Gasbarriere an Innenseite von Polyethylenterephthalat(PET) - Flaschen

**Siliciumdioxid wurde als Nanopartikel für diese Applikation von der EFSA bewertet (The EFSA Journal (2007) 452 - 454)**

## Titannitrid

Verwendung als Additiv in Materialien für den Lebensmittelkontakt; gegenwärtig von der EFSA bewertet (EFSA-Q-2006-323)

# Anorganische Verbindungen - Silber

## Silberverbindungen – makroskalige Form

- ◆ Verwendung: Oberflächenbiozid in Kunststoffen für den Lebensmittelkontakt
- ◆ Wirkprinzip: Freisetzung von Silberionen
- ◆ Bewertung: EFSA (The EFSA Journal (2004) 65, 1-17 & (2005) 201, 1-28))

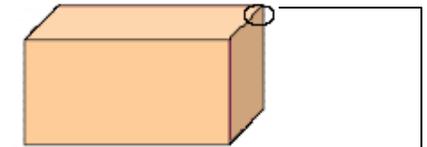
## Silber – nanoskalige Form

- ◆ Verwendung: Oberflächenbiozid bzw. antimikrobieller Wirkstoff
- ◆ Wirksamkeit: „Nano-Silber“-Partikel an der Oberfläche
- ◆ Bewertung:
  - ⇒ **Keine** EFSA-Bewertung für elementares Silber und Silber-Nanopartikel
  - ⇒ **Nicht** in nationalen Listen für Stoffe zur Herstellung von Materialien für den Lebensmittelkontakt aufgeführt

# Anorganische Verbindungen – Nano-Ton

## Montmorillonit

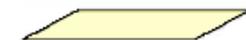
- ◆ Nanoskalige Tonpartikel, eingebettet in Kunststoff
- ◆ Einsparung von Material
- ◆ Erhöhte Steifheit ohne den Verlust an Flexibilität
  - ⇒ Verbesserung der mechanische Eigenschaften
  - ⇒ Erhöhte chemische und thermische Stabilität
  - ⇒ Erhöhte räumliche Stabilität
- ◆ Verbesserung der Barriereigenschaften (Verlängerung der Haltbarkeit)
- ◆ UV-Schutz in Kombination mit Nano-Oxiden, wie  $\text{TiO}_2$



Ton-Partikel  
(10 – 20  $\mu\text{m}$ )

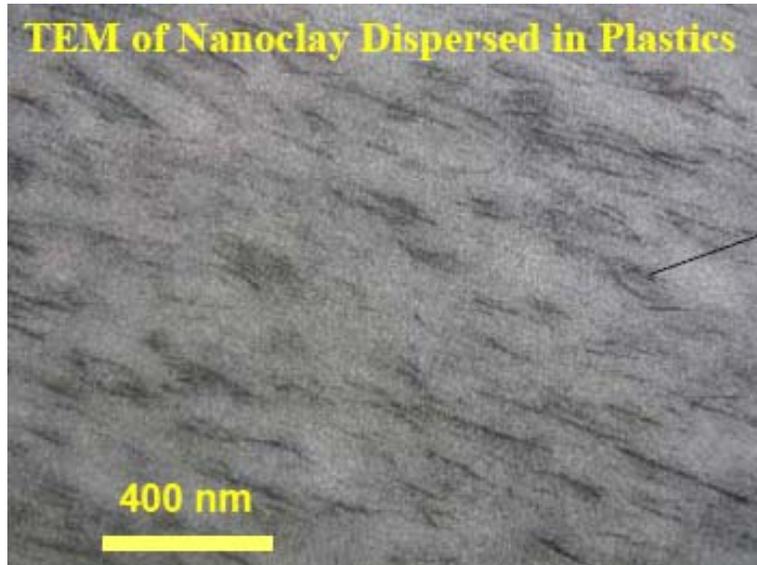


Taktoid - hunderte bis tausende von Schichten, bestehend aus Silikat



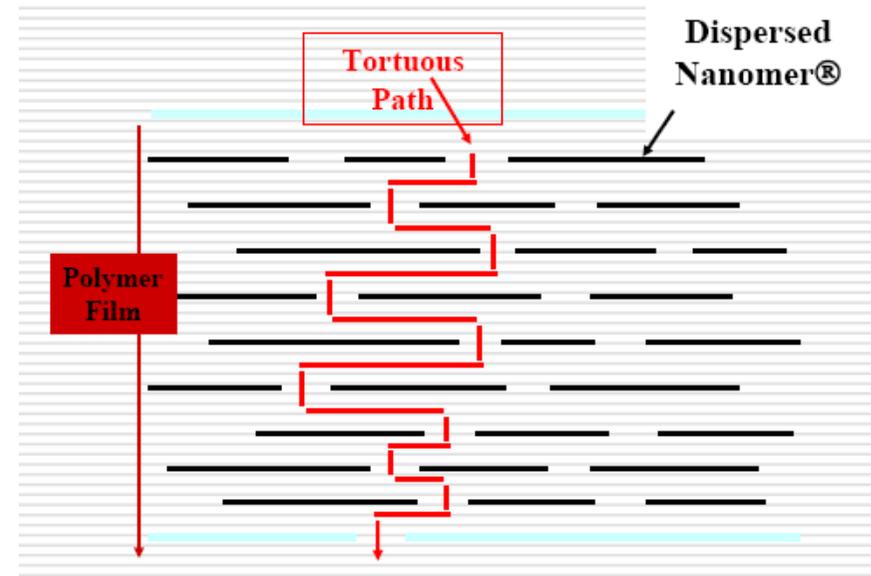
Einzelschicht 1 nm dick

# Anorganische Verbindungen - Nano-Ton



## Nano-PA6

- ◆ erstes Ton-Kunststoff-Nanokomposit
- ◆ ~ 36 Tonnen / Tag
- ◆ Patentierter in situ Polymerisations-Prozess



## Verbesserung der Barriereigenschaften:

- ◆ Tonplättchen erzeugen gewundenen Pfad durch Polymer
  - ⇒ Bei gleicher Barrierefunktion & Stabilität weniger Polymer nötig
  - ⇒ 10% Einsparung an Gewicht

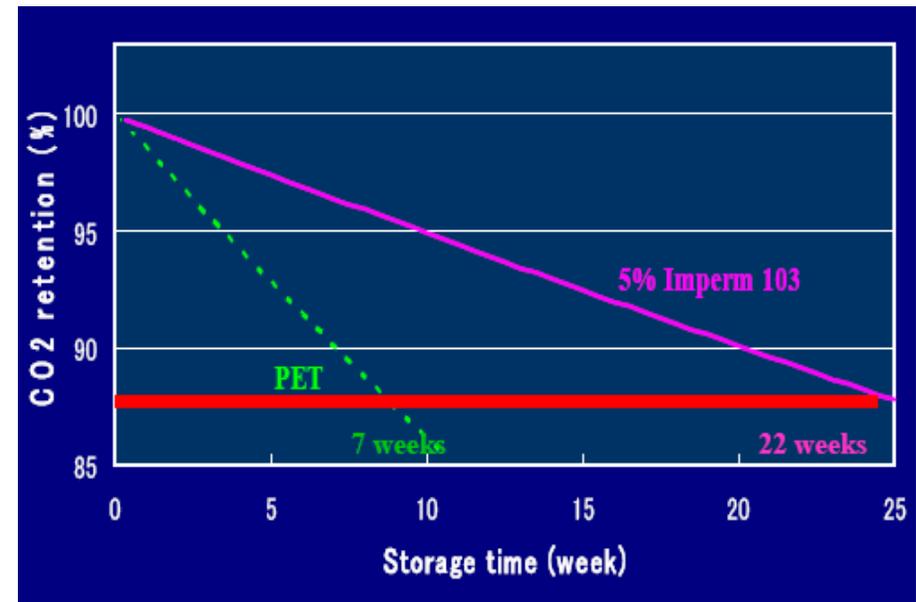
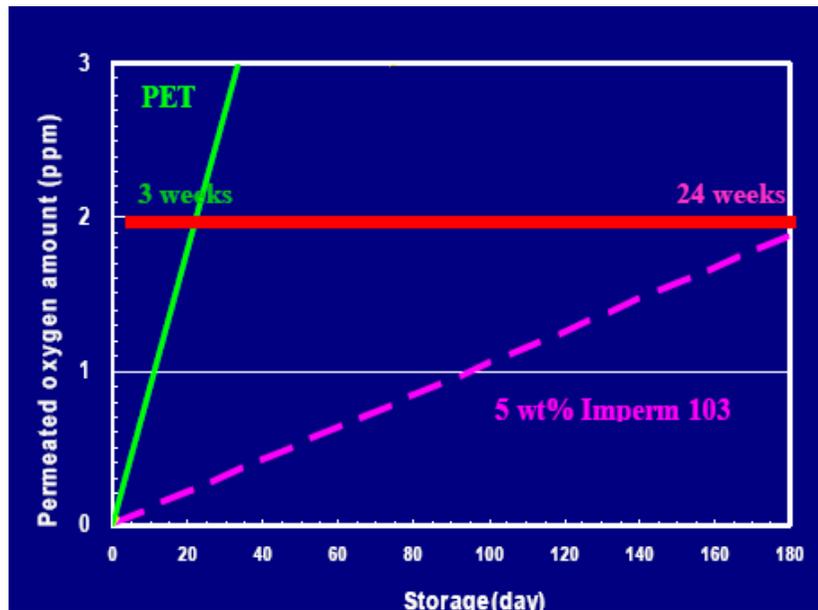
Quelle: [www.nanocor.com/tech\\_papers/Nano-2004.pdf](http://www.nanocor.com/tech_papers/Nano-2004.pdf)

# Anorganische Verbindungen - Nano-Ton

## PET/Multilayer Flaschen

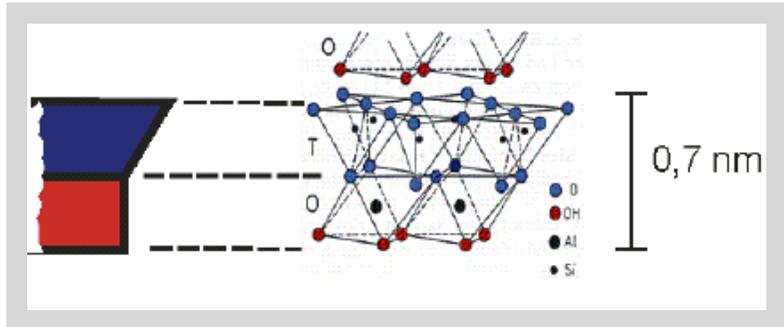
O<sub>2</sub> sensitive Produkte

CO<sub>2</sub> sensitive Produkte



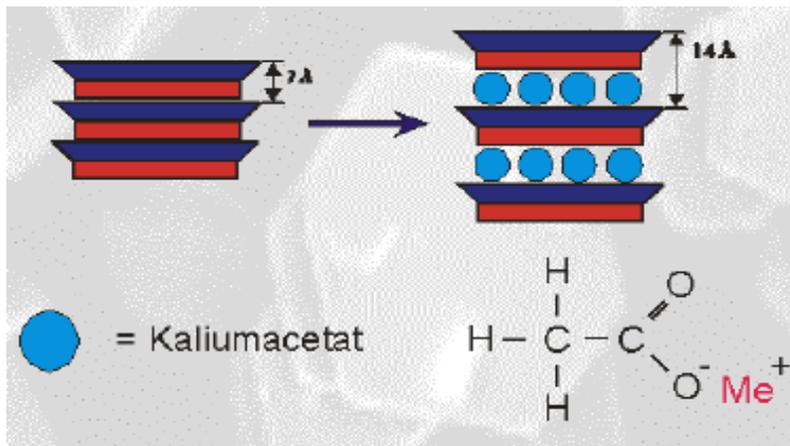
Quelle: [www.nanocor.com/tech\\_papers/Nano-2004.pdf](http://www.nanocor.com/tech_papers/Nano-2004.pdf)

# Herstellung von Nanokompositen auf Kaolinitbasis



Kaolinit: Vereinfachte Darstellung  
(Links Piktogramm – rechts atomare Struktur)

## 1. Schritt: Einlagerung von Kaliumacetat in Kaolinit

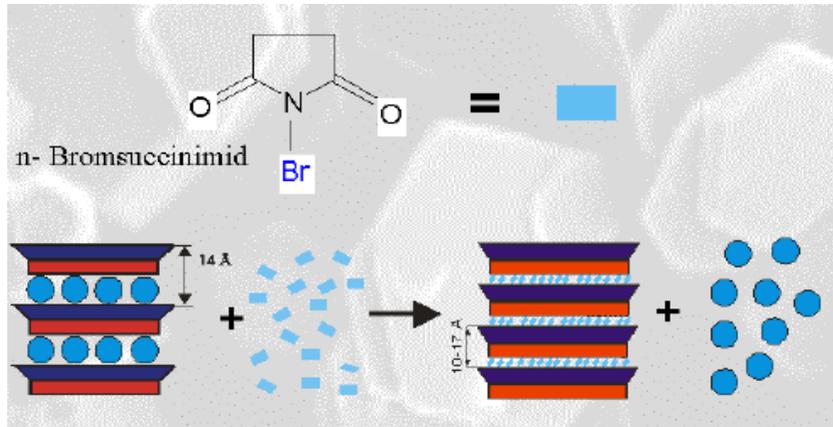


(Kaliumacetat „öffnet“ die  
Zwischenschichten des Kaolinit)

Quelle: Patentantrag FZK-EM: 43/03

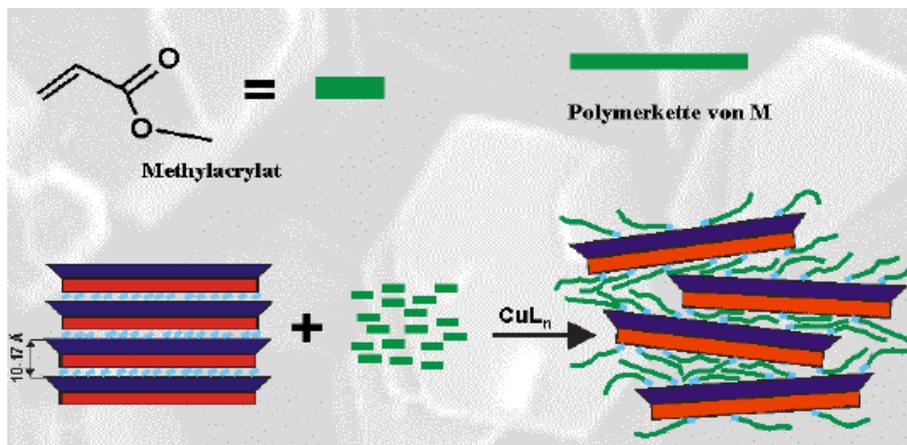
# Herstellung von Nanokompositen auf Kaolinitbasis

## 2. Schritt: Austausch



die Aufdehnung mit Kaliumacetat ermöglicht es, im Austausch Initiatormoleküle für Polymerisationsreaktionen einzulagern

## 3. Schritt: „in situ“ Polymerisation und Delamination



durch Anregung wird die Polymerisation gestartet,

Polymerketten wachsen in situ, damit Delamination des Kaolinitis

Quelle: Patentantrag FZK-EM: 43/03

# Fragen zur Risikobewertung

## 1. Exposition ?

In welchem Umfang gelangen Nanopartikel durch Migration oder durch Abrieb in Lebensmittel?

## 2. Toxikologische Bewertung ?

# Fragen zur Risikobewertung

## Exposition durch

- **Migration**

nur vereinzelt Daten verfügbar

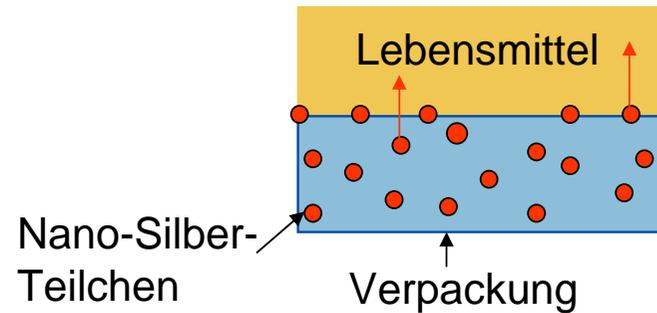
- ◆ Nano-Ton                      Exposition im ppb Bereich
- ◆ Nano-Silber                    Exposition im ppm Bereich

(Quelle: Q. Chaudhry, Presentation at the EMERGNANO workshop, October 2008, CSL, York)

- **Abrieb**

keine Daten verfügbar

# Fragen zur Risikobewertung



## Abschätzung des Übergangs von Nano-Silber

Annahmen:

Kleine Vorratsdose, einschichtig, aus Polypropylen. Wandstärke 2 mm, mit Nano-Silber (Teilchengröße: 20 nm, Einsatzmenge 5 %), Langzeitlagerung bei Raumtemperatur

### - Migration:

Modellierung der Migration mit Migratest©EXP: **0,44 ng kg<sup>-1</sup>**

(für ein rel. Molekulargewicht der Partikel von 10000 g mol<sup>-1</sup>, rel. Molekulargewicht des Silber-Nanopartikels beträgt 3·10<sup>7</sup> g mol<sup>-1</sup>)

### - Abrieb:

in einer 10 nm-Schicht: 4,5 mg Silber-Nanopartikel/dm<sup>2</sup>

**> 1 Mrd. Partikel/dm<sup>2</sup> stehen theoretisch zur Verfügung**

# Fragen zur Risikobewertung

## Toxikologische Bewertung

- ◆ Die Daten zur toxikologischen Bewertung von Nano-Partikeln bei oraler Aufnahme sind unzureichend.

# Ergebnis

- ◆ Nanomaterialien dürfen für die Verwendung in Materialien und Gegenständen für den Lebensmittelkontakt nur nach vorheriger Risikobewertung eingesetzt werden.
- ◆ Die Übertragung von Bewertungen für die Verwendung von Substanzen in herkömmlicher Größe ist nicht übertragbar auf ihre Verwendung in nanopartikulärer Form.
- ◆ Es bestehen Wissenslücken bei der Expositionsabschätzung und der Identifizierung & Charakterisierung des Gefährdungspotentials.
- ◆ Besondere Probleme bestehen in den Bereichen, in denen es keine Regelungen auf der Grundlage von Positivlisten gibt.
- ◆ Eine abschließende Risikobewertung ist derzeit nicht möglich.
- ◆ Bei der Verwendung von Nanomaterialien in Innenschichten von Verbundsystemen aus Kunststoffschichten ist keine Exposition zu erwarten.
- ◆ Durch die irreführende Bewerbung mit dem Begriff „Nano“ ist die Marktübersicht schwierig.
- ◆ Die Auswirkungen der Verwendung von Nanomaterialien auf das Recycling ist nicht geprüft.
- ◆ Es besteht erheblicher Forschungsbedarf!

# Forschungsbedarf

- ⇒ Daten zur toxikologischen Bewertung von Nano-Partikeln bei oraler Aufnahme
- ⇒ Entwicklung von Methoden, mit denen der Übergang von Nanopartikeln in komplexe Matrices, wie Lebensmittel, bestimmt werden kann
- ⇒ Entwicklung von Referenzstandards als Voraussetzung für validierte analytische Verfahren.  
Für Nanopartikel stehen diese derzeit nur für Gold zur Verfügung (NIST, SRM: Gold Nanoparticles, Nominal 10 nm, 30 nm, 60 nm Diameter)
- ⇒ Entwicklung von Szenarien und Simulanzen zur Prüfung des Abriebs von der Oberfläche.

# DANKE FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT

Dr. Karla Pfaff

Dr. Jutta Tentschert

Bundesinstitut für Risikobewertung

Thielallee 88-92 • D-14195 Berlin

Tel. 0 30 - 84 12 - 3669 • Fax 0 30 - 84 12 – 36 85

- 3473

[karla.pfaff@bfr.bund.de](mailto:karla.pfaff@bfr.bund.de) • [www.bfr.bund.de](http://www.bfr.bund.de)

[jutta.tentschert@bfr.bund.de](mailto:jutta.tentschert@bfr.bund.de)