



Lebensmittelchemische Gesellschaft
Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker
Arbeitsgruppe Nanomaterialien

Grundlagenpapier

AG Nanomaterialien

Nanotechnologie im Lebensmittelbereich

Abstract

Im Lebensmittelbereich können Nanomaterialien natürlicherweise im Lebensmittel vorliegen, bei der Verarbeitung entstehen, dem Lebensmittel zugesetzt oder in Verpackungsmaterialien eingesetzt werden. Dieser Beitrag soll einen Überblick über den Stand des Wissens und die Marktsituation bezüglich der Einsatzmöglichkeiten von technisch hergestellten Nanomaterialien geben, die die Lebensmittel selbst, aber auch Kontaktmaterialien betreffen.

Einführung

Ausgehend von der Informationstechnologie und den Werkstoff- und Materialwissenschaften hält die Nanotechnologie in immer mehr Gebieten Einzug. Auch in verbrauchernahen Anwendungsgebieten wie zum Beispiel dem Lebensmittel-, Kosmetik-, oder Arzneimittelbereich bietet diese neue Technologie eine Vielzahl interessanter Einsatzmöglichkeiten. Im Zusammenhang mit Nanotechnologie oder Nanomaterialien bezieht sich „Nano“ alleine auf die Größe. Mit dem Präfix „Nano“ wird dabei ein Milliardstel (10^{-9}) ausgedrückt, folglich der Größenbereich von 10^{-9} m (1 nm) bis $999 \cdot 10^{-9}$ m (999 nm). Im Lebensmittelbereich wie auch in anderen Gebieten hat man die Definition eines Nanomaterials auf eine Größe von 1 bis 100 Nanometer in mindestens einer Dimension beschränkt. Das heißt sowohl Filme/Plättchen/Schichten, Fasern und kugelförmige Partikel in entsprechender Größenordnung sind gleichermaßen als Nanomaterialien zu verstehen. Materialien in Nanoform können andere Eigenschaften als ihre größerskaligen Pendanten aufweisen. Dazu zählen u.a. chemische, biologische, physikalische, mechanische, elektrische, magnetische und optische Eigenschaften. Gerade diese Eigenschaftsunterschiede machen Nanomaterialien so interessant.

Seit Dezember 2014 gilt eine verpflichtende Kennzeichnung von technisch hergestellten Nanomaterialien in Lebensmitteln. Laut der Lebensmittel-Informationsverordnung (LMIV) [1] müssen alle Zutaten, die in Form technisch hergestellter Nanomaterialien vorhanden sind, im Zutatenverzeichnis eindeutig mit dem in Klammern gesetzten Wort „Nano“ aufgeführt werden. Allerdings gibt es derzeit auf EU-Ebene anhaltend Diskussionen darüber, was unter dem Begriff „technisch hergestellte Nanomaterialien“ zu verstehen ist, da die Definition und Kriterien nicht ausreichend genau beschrieben sind. Daher ist eine Überarbeitung der Definitionen geplant, die den Stand des Wissens widerspiegelt und eine rechtssichere Einstufung und Kontrolle ermöglichen soll. Da in der EU nur sichere Lebensmittel auf den Markt gebracht werden dürfen [2] und es für bestimmte Stoffe deshalb Zulassungsverfahren gibt, soll die Kennzeichnung nicht der „Warnung“ sondern ausschließlich der Information der Verbraucher dienen; sie soll ihm erlauben zu entscheiden, ob er Lebensmittel mit bestimmten Eigenschaften und Inhaltsstoffen kaufen bzw. verzehren möchte.

Nano? – Eine Frage der Definition!

In der EU wurden verschiedene Definitionen bzw. Begriffsbestimmungen für Nanomaterialien und insbesondere für „technisch hergestellte Nanomaterialien“ entwickelt. Zum einen gibt es die Novel Food-Verordnung [3], die eine Definition/Begriffsbestimmung für technisch hergestellte Nanomaterialien im Lebensmittelbereich enthält. Zum anderen gibt es die Definitionsempfehlung der EU zu Nanomaterialien [4], die allgemeine wissenschaftliche Kriterien für die Definition eines Nanomaterials vorschlägt (sog. „technische Definition“). Diese ist dann bei spezifischen Regelungen für den jeweiligen Anwendungsbereich heranzuziehen. Bei potentiellen Anwendern hat das so viele Fragen aufgeworfen, dass diese in einem EU-Memo aufgegriffen wurden [5]. Des Weiteren muss man die Begriffe „Nano“, „Nanopartikel“, „Nanomaterial“, wie sie umgangssprachlich verwendet werden, näher betrachten. Wenn von Nanotechnologie oder Nanopartikeln die Rede ist, denken viele Menschen an sehr kleine (künstlich) hergestellte „Kügelchen“. Es gibt jedoch eine Vielzahl unterschiedlicher Formen und Strukturen im „Nanokosmos“ [6, 7]. Neben (kugelförmigen) Partikeln finden sich auch Nanofasern und Nanoplättchen. Nanostrukturierte Materialien dagegen weisen eine innere oder Oberflächenstruktur im Nanobereich auf.

Trotz der Diskussionen über die Nanotechnologie als neue Technologie des 21. Jahrhunderts darf man nicht übersehen, dass Nanostrukturen keine Erfindung der Wissenschaft sind, sondern von Natur aus in vielen Bereichen, so auch in Lebensmitteln bzw. schon in deren Rohprodukten vorkommen. Daneben können Nanostrukturen auch schon während der konventionell-traditionellen Lebensmittelverarbeitung entstehen oder verändert werden (Vermahlung, Sprühtrocknung, Conchieren, ...).

Natürlich vorkommende und bei der Verarbeitung entstehende Nanostrukturen in Lebensmitteln

Prinzipiell bestehen Lebensmittel neben Wasser hauptsächlich aus Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten, die sich aus einzelnen Molekülen zusammensetzen, die z.T. durchaus schon im Größenbereich über 1 nm liegen können [8]. Viele Proteine in Lebensmitteln besitzen eine globuläre Struktur, deren Größe genau wie auch die Größe von Myofibrillen in Fleisch im Nanobereich liegt. Auch die Fasern des Strukturproteins Kollagen haben Abmessungen von ca. 50 bis 500 nm [9]. Ein weiteres prominentes Beispiel für natürliche Protein-Nanostrukturen in Lebensmitteln sind die Casein-Mizellen (kugelförmige Gebilde aus dem Milchprotein Casein) in Milch [10, 11]. Basis für den Aufbau von Polysacchariden und Lipiden sind Polymere mit Dicken von weniger als 1 nm (eindimensionale Nanostruktur). Stärkekörner, z.B. in Weizenmehl sind aus dünnen lamellenartigen Strukturen von ca. 5 nm Dicke aufgebaut [12, 13], die wiederum aus Glukosepolymeren zusammengesetzt sind.

Ähnlich ist es bei Fetten: Triglyceridmoleküle lagern sich zu kristallinen Lamellen zusammen, die wiederum Nanoplättchen bilden, aus denen sich die sphärolytische Mikrostruktur des Fettes zusammensetzt [14]. Nanostrukturen können auch durch konventionelle Lebensmittelverarbeitung (industriell, küchentechnisch) unbeabsichtigt entstehen. Bei der Verarbeitung von Lebensmitteln wird beispielsweise Hitze oder Druck zur Pasteurisation eingesetzt, wodurch sich die Struktur von Proteinen, Stärke und Fetten verändern kann. Auch bei Emulgier- oder Homogenisierprozessen werden Nanostrukturen ausgebildet. Emulsionen bzw. Öltröpfchen in Wasser (Mayonnaise, Soßen, etc.) oder Wassertröpfchen in Fett (Butter, Margarine) weisen an der Phasengrenzfläche Nanostrukturen des Emulgators auf.

Auch wenn solche natürlichen und/oder durch konventionelle Verfahren unabsichtlich erzeugten Nanostrukturen von der Definitionsempfehlung der Europäischen Kommission [4] prinzipiell erfasst werden, wäre eine Deklaration auf dem Lebensmitteletikett in diesem Falle nicht sinnvoll. Aus

diesem Grund werden solche unabsichtlich erzeugten Nanomaterialien von der Definition eines technisch hergestellten Nanomaterials gemäß Novel Food Verordnung [3] nicht erfasst.

Die EU Kommission hatte sich schon 2011 mit dem Vorschlag einer Definitionsempfehlung basierend auf der ISO Definition um einen einheitlichen Sprachgebrauch bemüht. In diesem Definitionsvorschlag wird nicht zwischen natürlich vorkommenden und von Menschenhand bzw. maschinell absichtlich oder versehentlich erzeugten Strukturen unterschieden. D.h. alle Materialien, die Partikel im Größenbereich zwischen 1 und 100 nm zu einem bestimmten Anteil enthalten, sowie deren Aggregate oder Agglomerate, werden als Nanomaterial betrachtet. Im Rahmen dieser Definitionsempfehlung ist unter einem "Partikel" ein sehr kleines Teilchen einer Substanz mit definierten physikalischen Grenzen zu verstehen. Auch wenn sich der Begriff des Partikels wissenschaftlich weiter verstehen lässt, so soll sich dieser im regulatorischen Kontext nur auf feste Partikel beziehen. So hat die EU Kommission in dem Fragen-und Antwortendokument zum Definitionsvorschlag erläutert, dass der Begriff des Partikels sich nur auf feste Partikel beziehen soll und Mizellare Systeme, Proteine oder nanostrukturierte Materialien von der Definition nicht erfasst werden sollen [5].

Technisch hergestellte Nanomaterialien

Aus Sicht der Wissenschaft von besonderem Interesse sind gezielt hergestellte Nanomaterialien, wobei für den Einsatz direkt im Lebensmittel („nano inside“) vorrangig organische Nanostrukturen, für Lebensmittelverpackungen, Produktionsanlagen, Analytik („nano outside“) auch anorganische Nanomaterialien diskutiert werden.

Am häufigsten wird der mögliche Einsatz antimikrobieller Silbernanopartikel in Lebensmittel-Kontaktmaterialien beschrieben. Titanitrid-Nanopartikel dürfen in der EU zur Herstellung von PET-Flaschen verwendet werden, um den Herstellungsprozess zu verbessern. Die Barriereigenschaften von Verpackungen oder PET-Flaschen können durch die Verwendung von „nano-clay“ verbessert werden. Hierdurch wird der Ein- oder Austritt von Gasen (z. B. Kohlendioxid, Sauerstoff) in bzw. aus den Lebensmittelverpackungen verlangsamt [15].

In Lebensmitteln können fettlösliche (Mikro-) Nährstoffe wie Vitamine, Omega-3-Fettsäuren, Isoflavone etc. als Formulierungen eingesetzt werden. Durch Einbringen der Inhaltsstoffe in bestimmte Trägersysteme können so wasserunlösliche Substanzen in eine wasserdispergierbare Form gebracht werden. Die meist empfindlichen Stoffe können durch Verkapselung vor der Umgebung (z. B. Säure, Sauerstoff) geschützt und somit stabilisiert werden. Je nach Herstellverfahren und der notwendigen Zieleigenschaften können die Größen im Mikro- bis Nanobereich liegen. Nanoskalige Formulierungen können bessere technologische Eigenschaften wie geringeres Sedimentations- und Aufrahm-/Flotationsverhalten oder geringere Trübungseigenschaften in Flüssigkeiten zeigen. Diskutiert werden Formulierungen, die gesundheitsförderliche Stoffe gezielt an bestimmten Stellen des Magen-Darm-Traktes freisetzen und/oder deren Bioverfügbarkeit signifikant erhöhen. Des Weiteren können Lebensmittelzusatzstoffe (wie z.B. Farbstoffe, Antioxidantien, Konservierungsstoffe) und Aromastoffe in verkapselter Form eingesetzt werden. Durch die Formulierung der Inhaltsstoffe in Nanocontainern lassen sich auch hier das Dispergierverhalten verbessern sowie die eingesetzten Mengen optimieren.

Weitere, häufig im Zusammenhang mit Nanopartikeln genannte Vertreter, sind Titandioxid (TiO_2) und Siliziumdioxid (SiO_2). Titandioxid wird beispielsweise in Sonnencremes verwendet, um UV-Strahlung zu absorbieren. Bei diesem TiO_2 handelt es sich in der Regel um ein Nanomaterial, welches im Gegensatz zu größeren TiO_2 -Partikeln den Vorteil mit sich bringt, als UV-Filter sehr

hohe Lichtschutzfaktoren zu ermöglichen ohne einen sichtbaren, weißen Film auf der Haut zu hinterlassen. In Lebensmitteln hingegen wird Titandioxid als Lebensmittel-Zusatzstoff E 171 aufgrund seiner weiß-färbenden Eigenschaft als sog. Weiß-Pigment (Farbstoff) verwendet, beispielsweise in Süßigkeiten wie Kaugummi, Kaubonbons, Schokolinsen oder in Lebensmittel-Glasuren. Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) kommt in ihrer kürzlich abgeschlossenen Re-Evaluierung von TiO₂ (E 171) [16] und des Rieselhilfsmittels SiO₂ (E 551) [17] zu dem Schluss, dass sowohl E 171 als auch E 551 sicher für den Einsatz in Lebensmitteln sind. E 171 ist dabei nach Auffassung der EFSA nicht als Nanomaterial nach der EU-Definitionsempfehlung [4] zu betrachten, obwohl es einen bestimmten Anteil an Nanopartikeln enthält. Die Diskussion um einen Schwellenwert (50%) sowie der nanoskaligen Eigenschaften zur Qualifizierung als Nanomaterial, soll an dieser Stelle nicht geführt werden. Für E 551 wird eine genauere Bestimmung der Partikelgrößenverteilung benötigt und die Anpassung der EU Spezifikation für diesen Zusatzstoff empfohlen.

Schlussfolgerung

Alles in allem lässt sich sagen, dass der Einsatz von Nanomaterialien im Lebensmittelbereich interessante Möglichkeiten bietet, es aber auch noch ungeklärte Fragen insbesondere hinsichtlich einer sinnvollen Definition und folglich der Kennzeichnung und deren Kontrolle gibt. Zudem ist es wichtig zur Erforschung der Chancen und Risiken, die der Einsatz von Nanomaterialien im Lebensmittelbereich mit sich bringen kann, sowie zur Überwachung der Deklarationspflicht, Methoden zu entwickeln, mit denen Nanomaterialien detektiert und charakterisiert werden können. In weiteren Beiträgen dieser Reihe werden Fragen zur Definition von Nanomaterialien, der rechtlichen Regelungen im Lebensmittelsektor, der Sicherheit von Nanomaterialien im Lebensmittelsektor, der analytischen Herausforderungen und der Verbrauchererwartung beleuchtet.

Literatur

- [1] VERORDNUNG (EU) Nr. 1169/2011 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 25. Oktober 2011; <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:304:0018:0063:DE:PDF>
- [2] VERORDNUNG (EG) Nr. 178/2002 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 28. Januar 2002; <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2002R0178:20080325:de:PDF>
- [3] VERORDNUNG (EU) Nr. 2015/2283 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 25. November 2015; <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015R2283&qid=1516951247951&from=DE>
- [4] Europäische Kommission (2011): EMPFEHLUNG DER KOMMISSION Vom 18. Oktober 2011 Zur Definition von Nanomaterialien (2011/696 / EU); <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:de:PDF>
- [5] European Commission (2011): Questions and answers on the Commission Recommendation on the definition of nanomaterial; [http://europa.eu/rapid/press-release MEMO-11-704_en.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_MEMO-11-704_en.htm)
- [6] ISO/TS 80004-1:2010(E): Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core terms
- [7] ISO/TS 80004-2:2015(E): Nanotechnologies - Vocabulary - Part 2: Nano-objects
- [8] M.A. Rogers (2016): Naturally occurring nanoparticles in food; Current Opinion in Food Science, Volume 7, February 2016, Pages 14–19
- [9] Wikipedia, Die freie Enzyklopädie (2017): Kollagen; <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Kollagen&oldid=161292635> (abgerufen am 09.01.2017)
- [10] Max Rubner-Institut (2015): Natürliche Casein-Micellen als potentielle Biotransporter https://www.mri.bund.de/de/aktuelles/meldungen/meldungen-einzelansicht/?tx_news_pi1%5Bnews%5D=91&cHash=9f3047502d7709777de6574c91776d32

- [11] D. G. Dalgleish, et al. (2004): A possible structure of the casein micelle based on high-resolution field-emission scanning electron microscopy; International Dairy Journal, Volume 14, Issue 12, December 2004, Pages 1025–1031
- [12] S. Perez, E. Bertoft (2010): The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review, Starch-Starke, 62 (2010) 389-420
- [13] Dominique Cornuéjols (2012), übersetzt von Veronika Ebert, Höhere Bundeslehr- und versuchsanstalt für chemische Industrie, Wien. Stärke: Geheimnisse der Struktur; Science in School, The European Journal for Science teachers;
<http://www.scienceinschool.org/de/2010/issue14/starch>
- [14] A. G. Marangoni, University of Guelph: Structure and Mechanical Properties of Fat Crystal Networks
<http://www.oleosegorduras.org.br/site/assets/arquivo/0c3b7f4b8b4416828b12676e9a8537b7.pdf>
- [15] R. Winterhalter (2014) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben LENA - Lebensmittelsicherheit und Nanotechnologie. Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
- [16] EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (2016): Scientific Opinion on the re-evaluation of titanium dioxide (E 171) as a food additive; EFSA Journal 2016;14(9):4545, 83 pp. doi:10.2903/j.efsa.2016.4545 <https://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/4545>
- [17] EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (2016): Scientific Opinion on the re-evaluation of silicon dioxide (E 551 as a food additive; EFSA Journal 2018;16(1):5088, 70 pp. doi: 10.2903/j.efsa.2018.5088

Mai 2018