

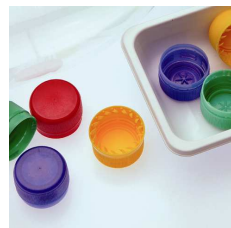
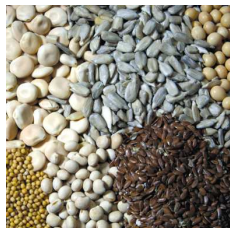
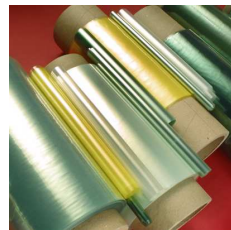
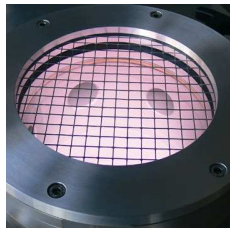
Active Packaging zum Schutz von Lebensmitteln

Sven Sangerlaub



Nurnberg, 30. September 2009

Forschung und Dienstleistungen im Fraunhofer IVV



- **Food Ingredients**
- **Lebensmittelqualität**
- **Verpackungen**
- **Produktsicherheit und Analytik**
- **Recycling**
- **Biogene Rohstoffe**
- **Analytische Sensorik**
- **Maschinen und Anlagen der Verpackungstechnik**
- **Informationen: www.ivv.fraunhofer.de**

-
- 1 Überblick Aktive Verpackungen
 - 2 Feuchte-Absorber
 - 3 Sauerstoff-Absorber
 - 4 Antimikrobielle Verpackung
 - 5 Zusammenfassung

1 Überblick Aktive Verpackungen

2 Feuchte-Absorber

3 Sauerstoff-Absorber

4 Antimikrobielle Verpackung

5 Zusammenfassung

Lebensmittel: Wichtige Ursachen für Verderb

Wirkung Ethylen

mikrobieller Verderb

Sauerstoffhaushalt:
Sauerstoffaufnahme,
Sauerstoffmangel



Wasserhaushalt:
Wasseraufnahme,
Wasserverlust

Lichteinfluss:
sichtbares Licht / UV-Licht

Migration aus
der Verpackung

Quelle: Prof. Dr. H.-C. Langowski, Lehrstuhl für
Lebensmittelverpackungstechnik, TUM München

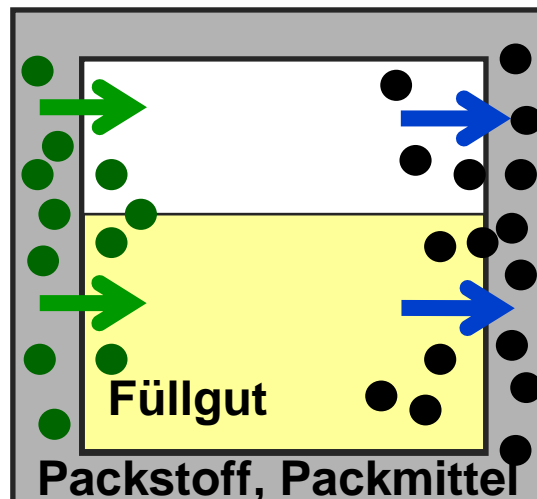
**Passive Verpackungen bieten begrenzten Schutz:
Verbesserung durch zusätzliche *aktive* Funktionen möglich.**

Begriffsbestimmung Aktive Verpackung

„**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;

Quelle: Verordnung (EG) Nr. 450/2009 der Kommission, Vergleiche mit (EG) Nr. 1935/2004

Antimikrobielle Subs.
Antioxidantien
(Aromastoffe)
Ethylen
Kohlendioxid
Sauerstoff
Wasser



Cholesterin
Ethylen
(Fehlaromen)
Kohlendioxid
Laktose
Sauerstoff
Wasser

Weiterer Nutzen: Reduzierung/Vermeidung von Zusatzstoffen möglich.

Anforderungen an Aktive Verpackungen - Auszug

„Aktive und intelligente Materialien und Gegenstände dürfen nur in Verkehr gebracht werden, wenn sie“

„c) die besonderen Anforderungen des Artikels 4 der Verordnung (EG) Nr. **1935/2004** erfüllen“; *EG Nr. 450/2009 Artikel 5*

„Nur Stoffe, die in der **Gemeinschaftsliste** zulässiger Stoffe (im Folgenden „Gemeinschaftsliste“) aufgeführt sind, dürfen in Bestandteilen aktiver und intelligenter Materialien und Gegenstände benutzt werden.“ *EG Nr. 450/2009 Artikel 5 (1);*

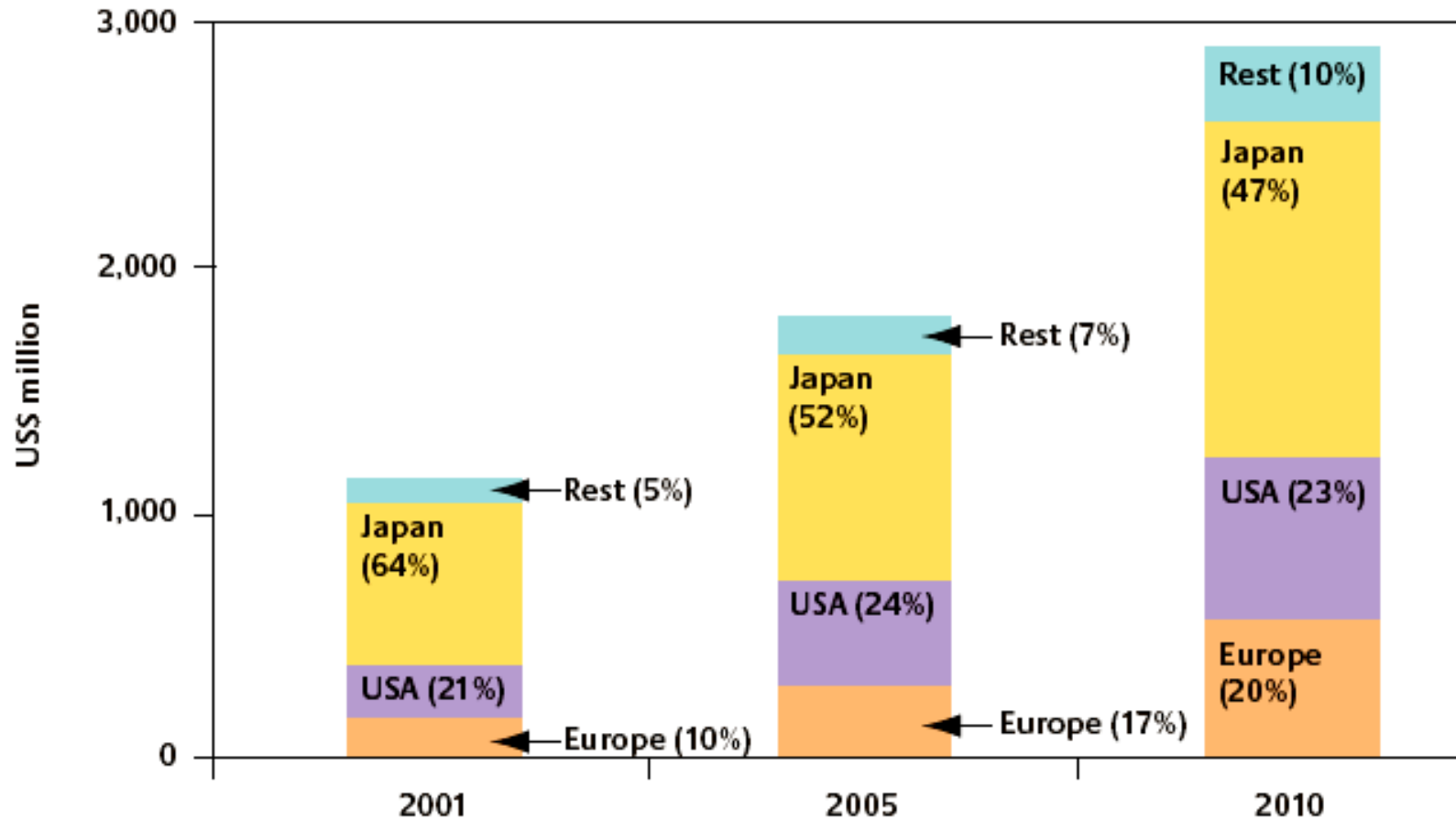
→ *Hinweis: es gibt **Ausnahmen***

„Damit Verbraucher nicht essbare Teile erkennen können, sind aktive und intelligente Materialien und Gegenstände oder Teile davon immer dann, wenn sie als essbar wahrgenommen werden können, zu **kennzeichnen** und zwar:“

„b) immer wenn technisch möglich, mit dem in Anhang I abgebildeten Symbol.“ *EG Nr. 450/2009 Artikel 11*



Globaler Markt für Aktive Verpackungen



Marktanteil Sauerstoff-Absorber: gegenwärtig 40 %.

Quelle: The Packaging Professional
July/August 2007

1 Überblick Aktive Verpackungen

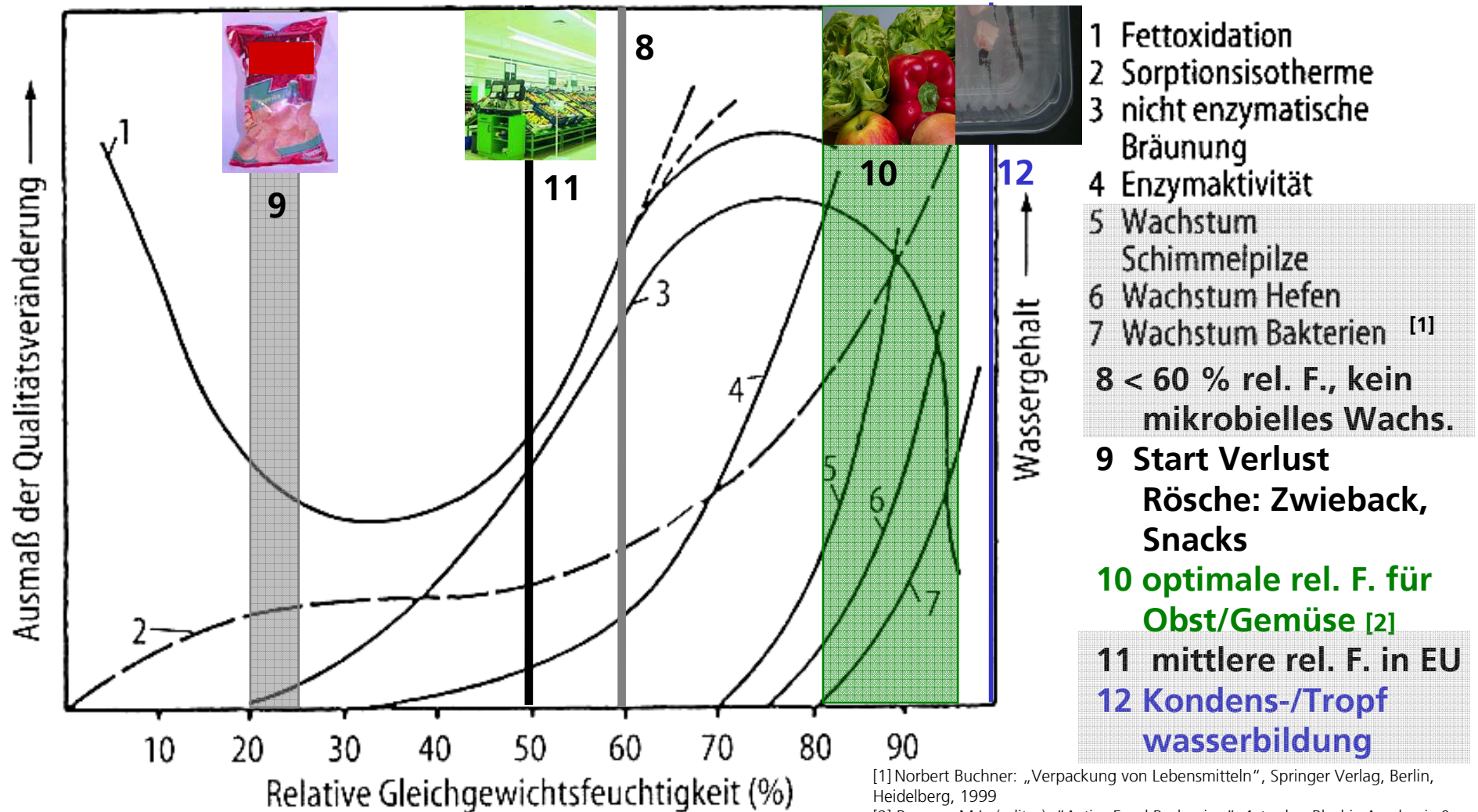
2 **Feuchte-Absorber**

3 Sauerstoff-Absorber

4 Antimikrobielle Verpackung

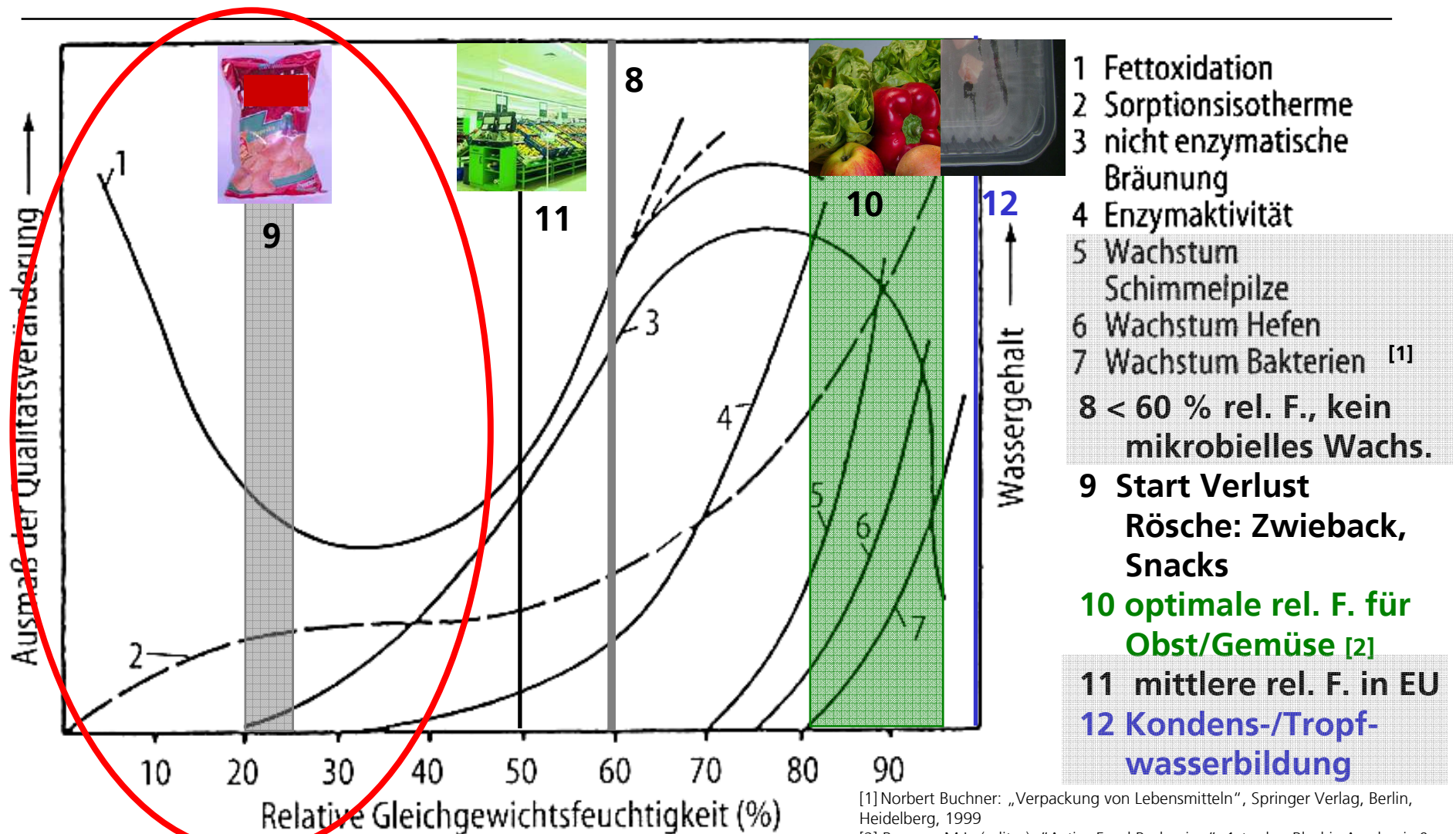
5 Zusammenfassung

Motivation Einsatz Feuchte-Absorber



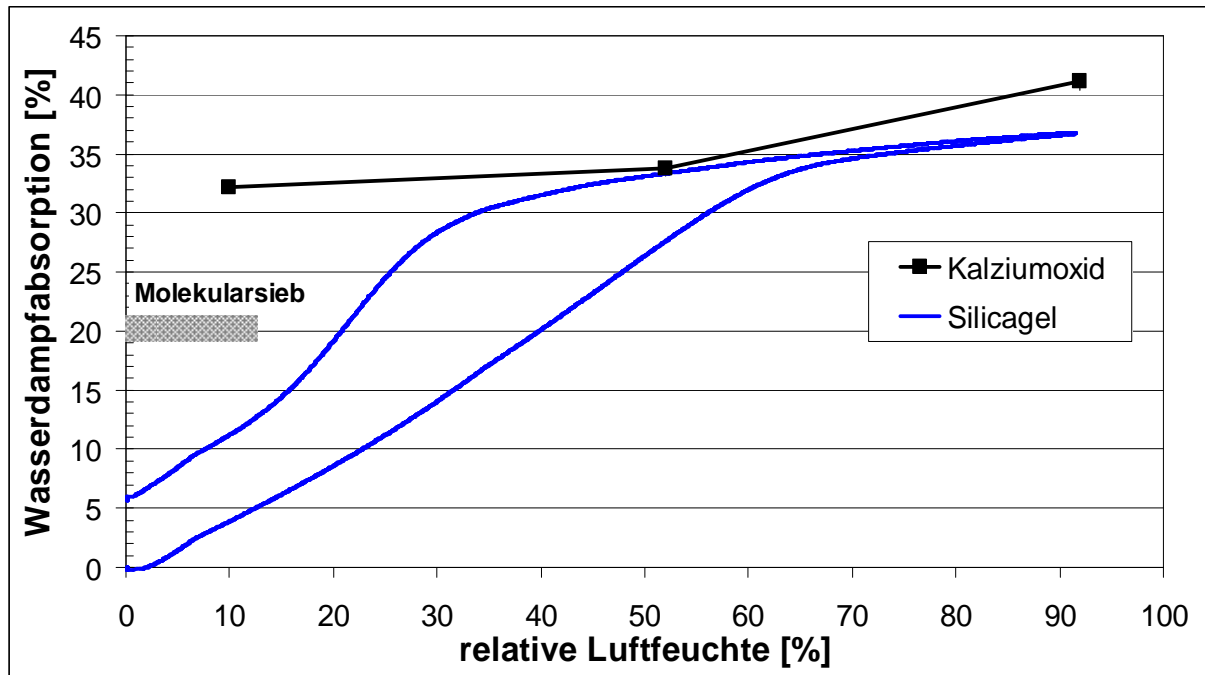
[1] Norbert Buchner: „Verpackung von Lebensmitteln“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999
 [2] Rooney, M.L. (editor), "Active Food Packaging", 1st edn., Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, 1995

Motivation Einsatz Feuchte-Absorber



[1] Norbert Buchner: „Verpackung von Lebensmitteln“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999
 [2] Rooney, M.L. (editor), "Active Food Packaging", 1st edn., Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, 1995

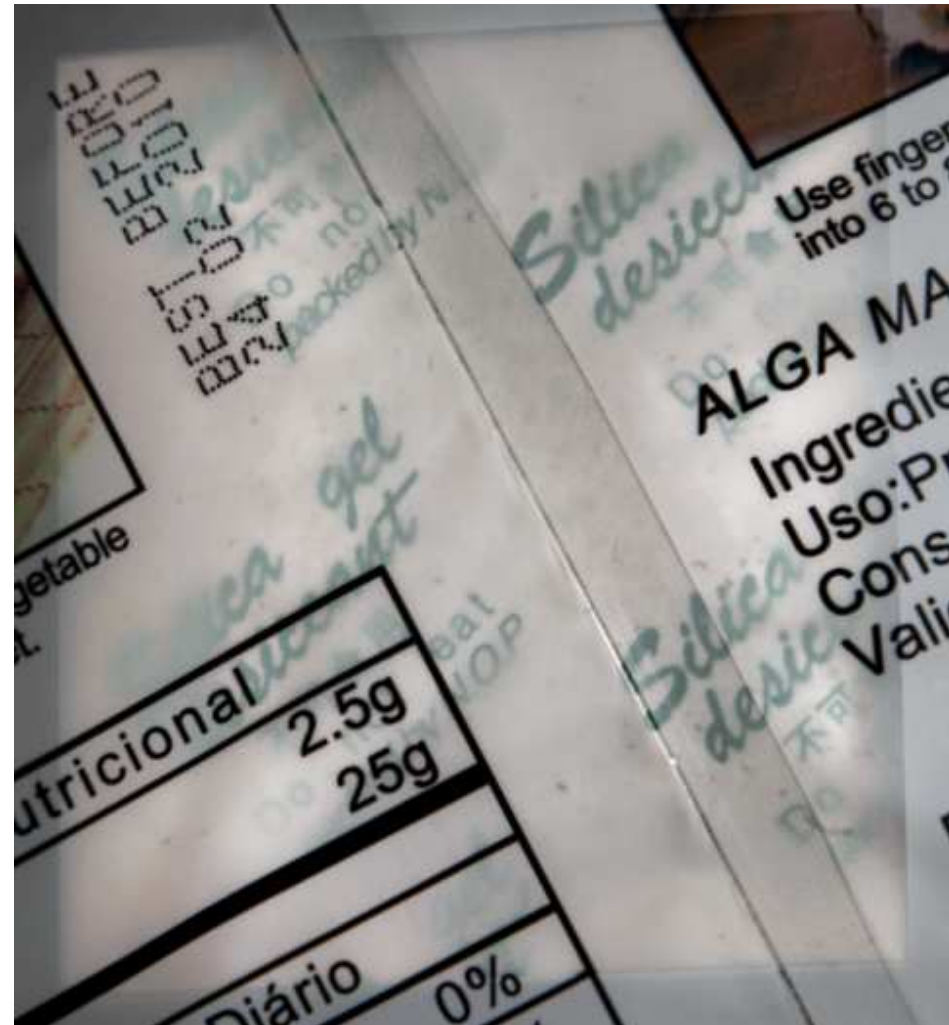
Trockenmittel: Sorptionsisotherme



**Trockenmittel sollen vor Wasseraufnahme schützen.
Polymer-Systeme werden hauptsächlich im Pharmabereich verwendet.**

„Versprödung“ und erhöhte Fettoxidation bei geringer Feuchte möglich.

Trockenmittel: Anwendung



Einsatz nur in Kombination mit Barriereverpackungen sinnvoll.

Trockenmittel: Aktive Barriere, Ersatz Barrierschichten

Feuchte-Absorber als Ersatz für Metallisierung

- innen 0 % rel. F., außen 50 % rel. F.
- 100 Tage Lagerung trockener Produkte, z.B. Chips
- 1 g Molekular-Sieb absorbiert ~ 0,2 g H₂O
→ Polymer mit 50 % Masse-% Molekular-Sieb absorbiert 0,1 g H₂O/g

Wasserdampfdurchlässigkeit [g / m² d, 50 → 0 % rel. F.]

BOPP 20 µm: ~ 1,8 → BOPP_{met}: ~ 0,12 H₂O Schutz 100 Tage: ~ 168 g/m²

BOPET 12 µm: ~ 8,9 → BOPET_{met}: ~ 0,18 H₂O Schutz 100 Tage: ~ 872 g/m²

Um Metallisierung für 100 Tage zu ersetzen

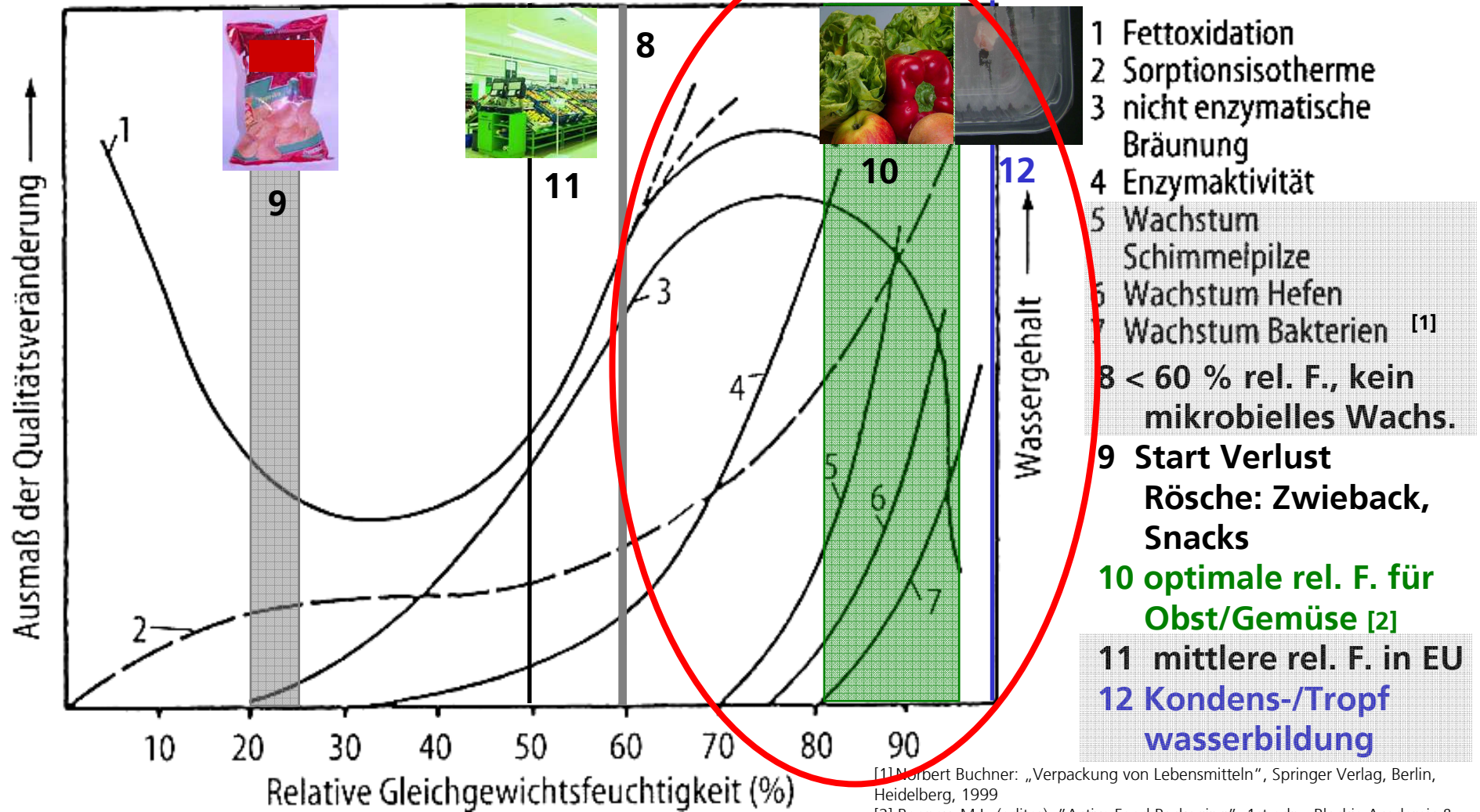
BOPP ~ 1680 g/m²! Polymer mit 50 % Molekular-Sieb notwendig

BOPET ~ 8720 g/m²! Polymer mit 50 % Molekular-Sieb notwendig



Feuchte-Absorber sind kein Ersatz für Wasserdampfbarriere.

Feuchte-Absorber



[1] Norbert Buchner: „Verpackung von Lebensmitteln“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999
 [2] Rooney, M.L. (editor), "Active Food Packaging", 1st edn., Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, 1995

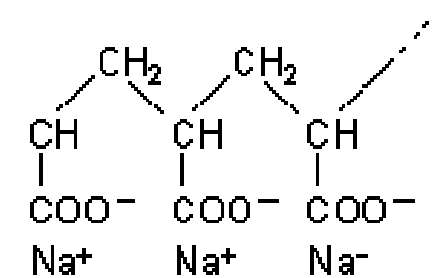
Kontrolle hohe relative Feuchtigkeit, Tropf-/Kondenswasser



Saugeinlage



Superabsorber (SAP)



Quelle: Prof. R. Blume, Universität Bielefeld

Struktur von SAP:

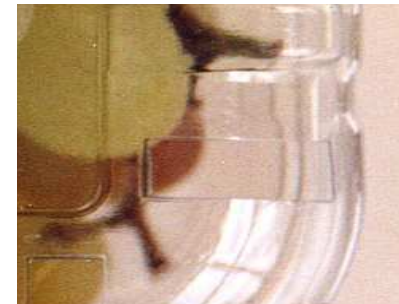


Schale mit Kammer



Quelle: Showa Denko Ltd. Japan

Pichit®-Sheet



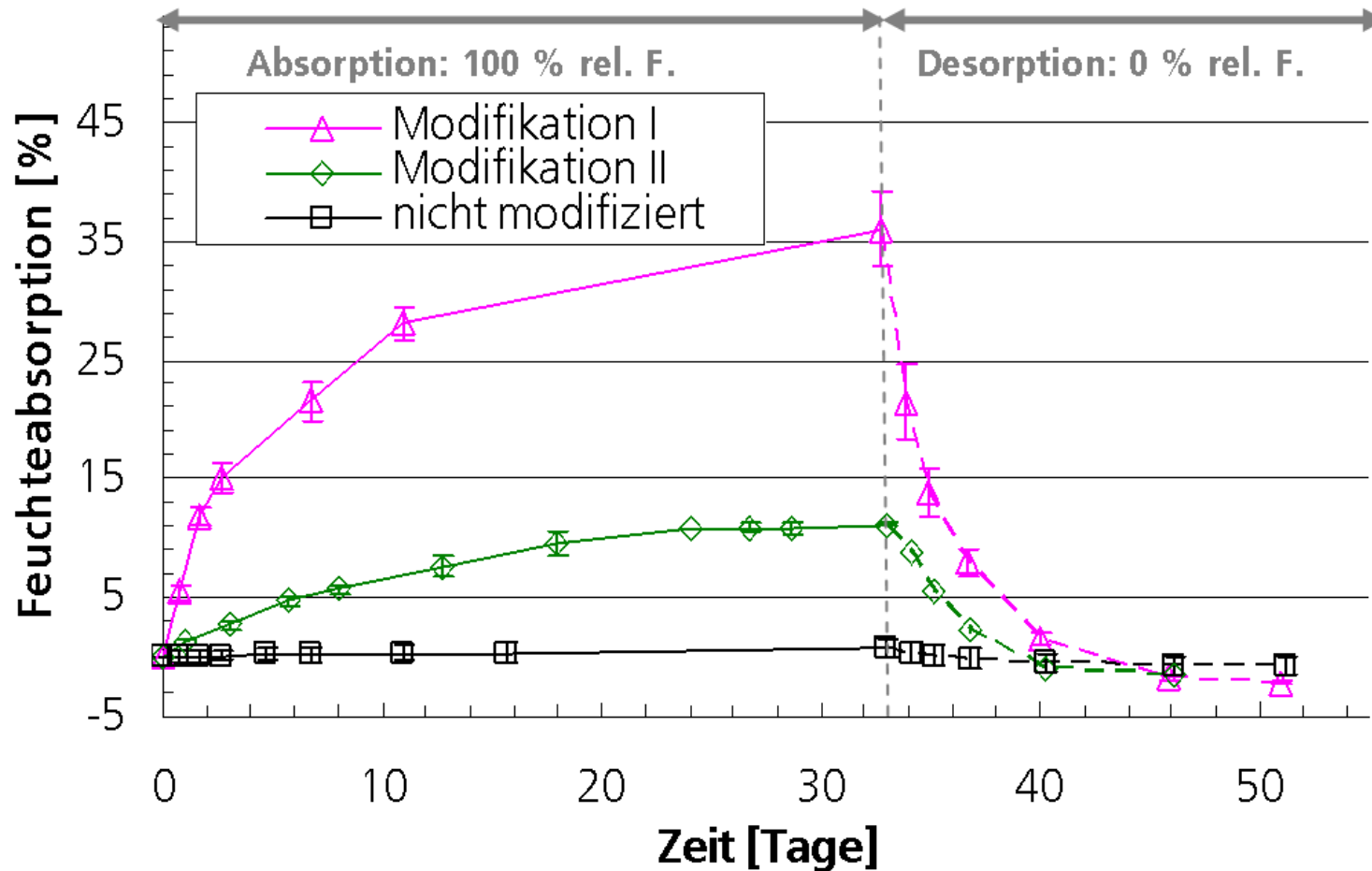
Perforation



Saugeinlagen, Kammern und SAP binden flüssiges Wasser, 100 % rel F..
Mit Perforation kein MAP möglich. „Pichit“ in Europa nicht zugelassen.

→ Kein System verfügbar zum Einstellen der relativen Feuchte!

Kontrolle relative Feuchtigkeit – modifiziertes Polymer



**Aktive Regulierung der relativen Feuchte durch
Absorption und Desorption.**

-
- 1 Überblick Aktive Verpackungen
 - 2 Feuchte-Absorber
 - 3 Sauerstoff-Absorber**
 - 4 Antimikrobielle Verpackung
 - 5 Zusammenfassung

Sauerstoff-Absorber, Stand der Technik

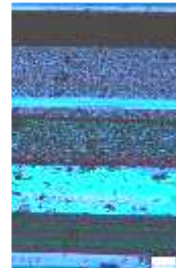
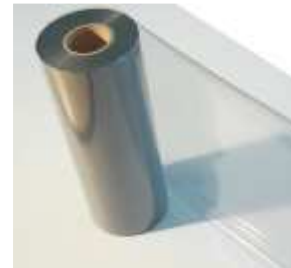
Sachets, Labels



Verschlüsse, PET-Flaschen

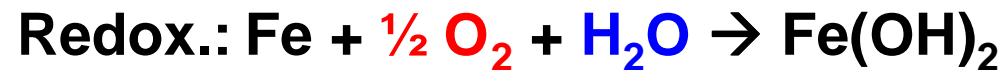
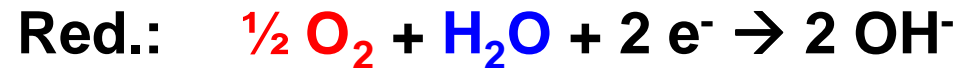
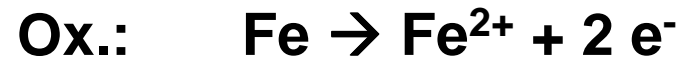


Folien, Schalen



**Hauptanwendung: Sachets in Asien, Aus, USA, weniger in EU.
Systeme für Getränke wegen wachsender PET-Nutzung.**

Reaktionsgleichung 1: Eisenbasierter Sauerstoff-Absorber

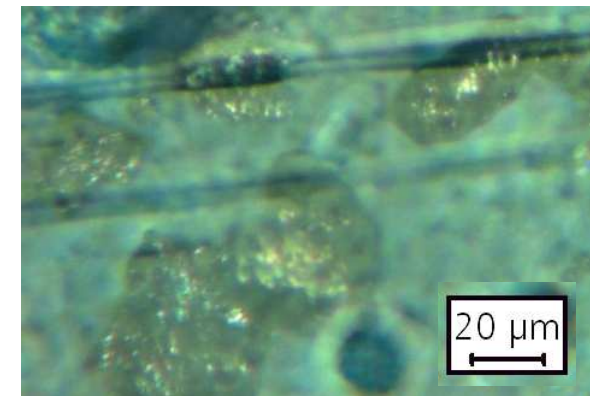
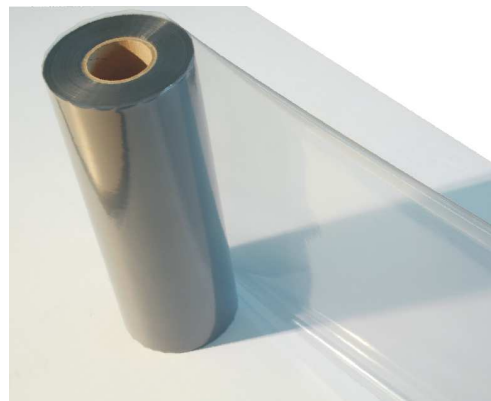


Initialisierung:

Feuchte + Additive

Anwendung:

- Sachets
- Schalen
- Folien



Absorber wird durch Feuchtigkeit des Lebensmittels aktiviert.

Reaktionsgleichung 2: Natriumsulfitbasierter Sauerstoff-Abs.



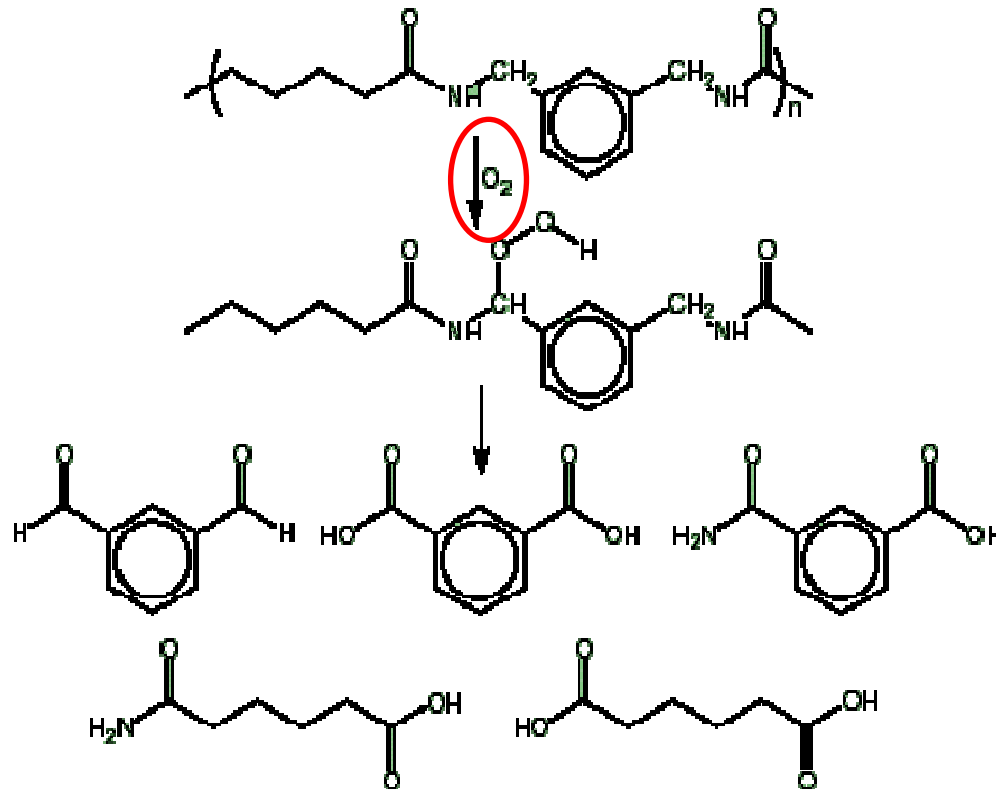
Natriumsulfit ist ein zugelassener
Lebensmittelzusatzstoff: E221

Initialisierung:
Feuchte

Anwendung:
Dichteinlage in
Verschlüssen



Reaktionsgleichung 3: Polyamidbasierter Sauerstoff-Absorber



Source: T. Ching, Tasteless Oxygen Scavenging Polymers, 2000

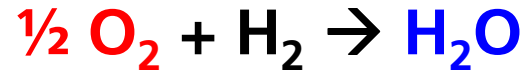
Polyamidbasierter Sauerstoff-Absorber: (PA-MXD₆)

Initialisierung:
Wärme

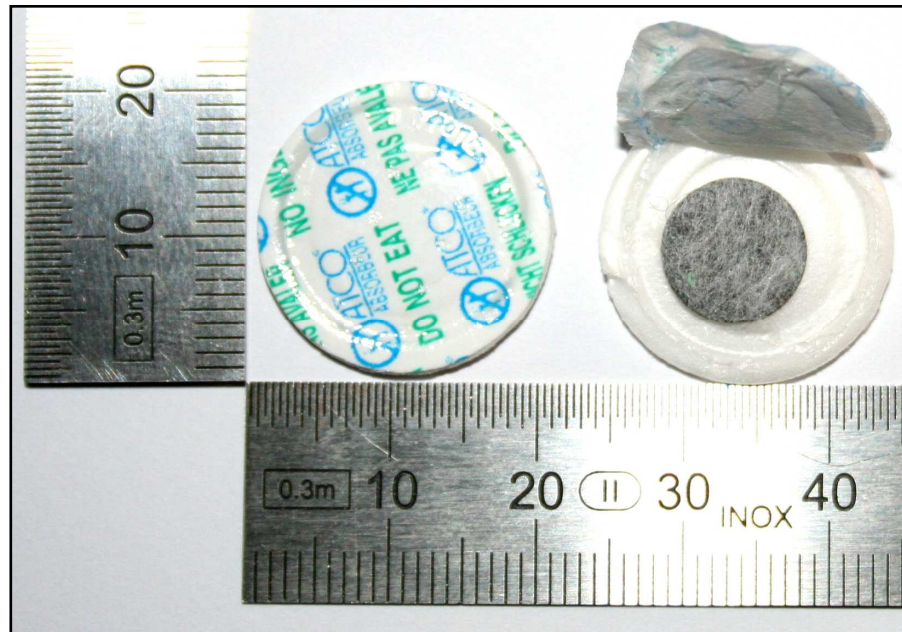
Anwendung:
PET-Flaschen



Reaktionsgleichung 4: Wasserstoff und Palladium



Wasserstoff ist ein zugelassener
Lebensmittelzusatzstoff: E949



Initialisierung:
MAP-Begasung
mit Wasserstoff

Anwendung:
Einlage in
Verschlüssen

Elementares Palladium, das an ein
Vlies gebunden ist. Einbindung
zwischen einer geschäumten Folie
und einer gaspermeablen Membran.

„Oxycap“ Firma: EMCO

Marktverfügbare Sauerstoff-Absorber: Sachets und Einlagen

Substanz	Katalyse	Aktivierung	Kapazität [cm ³ O ₂ / Sachet]	Handelsname / Applikation
Eisenpulver, Eisenver- bindung	hygroσκο- pische Salze	“keine Aktivierung notwendig” -“- rel. F. > 85 %	20 .. 2.000 Preis: mehrere €- Cent bis ein Euro, abhängig von Größe	Ageless E, absorbiert auch CO ₂ , für rel. F. < 30 % Ageless S, für: 65 .. 95 % rel. F. Ageless Z, für: < 95 % rel. F. Ageless FX, für: > 85 % rel. F.
Glucose	Glucose- oxidase	Feuchte	30 .. 5.000	Bioka
Palladium (auf Vlies)	Palladium	MAP mit H ₂	(1/2 O ₂ + H ₂ → H ₂ O), abhängig von H ₂ -Konz.	Oxycap, Flaschenverschlüsse ⁰



Marktverfügbare Sauerstoff-Absorber: Masterbatch/Polymere

Substanz	Katalyse	Aktivierung	Kapazität [cm ³ O ₂ /g Scav.], Preis	Handelsname / Applikation
Fe-Pulver	verschiedene Additive ¹	rel. F. > 40 %	Masterbatch: 11 ^{2,4} ; 18 ^{3,4} Blend bis 50%, 30 €/kg (0,17 to 0,18 €-Cent / cm ³ O ₂)	SHELFPLUS ^{TM4} , Ageless [®] -Omac ⁵ , Oxyguard ^{TM6}
Cyclo- hexenyl	Photoinitiator + Kobaltsalz	UV- Strahlung	ca. 45 – 70 , 12 €/kg (0,017 to 0,027 €-Cent / cm ³ O ₂)	OSP ^{®7} ; OS 2000 ⁸ ; Folie
Na-Sulfit	—	hohe rel. F.	Compound: 7 ⁹ ; 3 €/kg ^{10,12} Masterbatch: 14 €/kg ^{11,12} (0,04 €-Cent / cm ³ O ₂)	Daraform ¹² , Darex ¹² für Flaschenverschlüsse ¹³
Nylon-6	—	Wärme	7 ¹⁴ , 7 .. 9 € / kg ¹⁴ (0,1 to 0,13 €-Cent / cm ³ O ₂)	Aegis ^{TM14} ; PET- Flaschen
PET-Co- polyester	Kobalt	Wärme	12 ¹⁵ , 20 €/kg ¹⁵ (0,17 €-Cent / cm ³ O ₂)	Amosorb 4020E ¹⁵ , PET-Flaschen

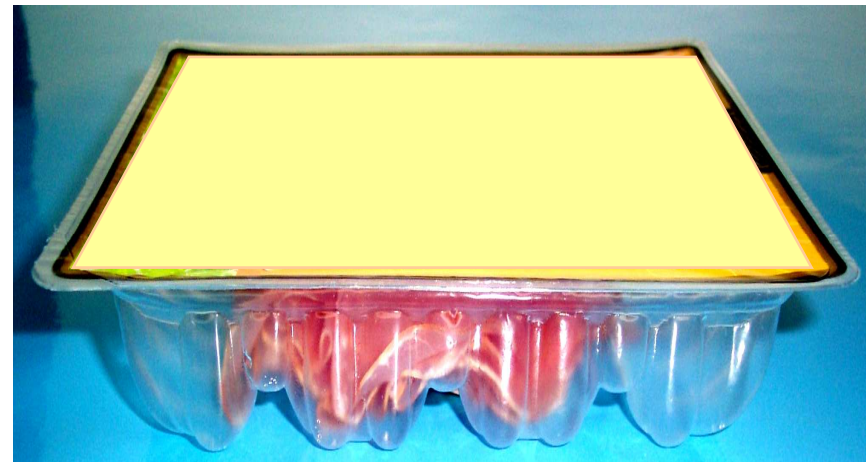
Anhang für vorhergehende Folien

- 0** Hersteller: EMCO Packaging Systems
- 1** wahrscheinlich hygroskopische Salze
- 2** SHELFPLUS OS2400, Matrix PE
- 3** SHELFPLUS OS2500, Matrix PP
- 4** Hersteller: Ciba Spezialitätenchemie
- 5** Hersteller: Mitsubishi Gas Chemical
- 6** Hersteller: Toyo Seikan Kaisha Ltd.
- 7** Hersteller: Chevron Phillips Chemical Company LP
- 8** Hersteller: Cryovac Sealed Air Verpackungen GmbH
- 9** mit 5 .. 10 % Na_2SO_3
- 10** Daraform 6475P
- 11** Darex MB 2002
- 12** Hersteller: Grace Darex GmbH
- 13** verschiedene Hersteller
- 14** Hersteller: Honeywell Europe Nylon Systems
- 15** Hersteller: ColorMatrix Europe Ltd.
- 16** Hersteller: EMCO Packaging Systems

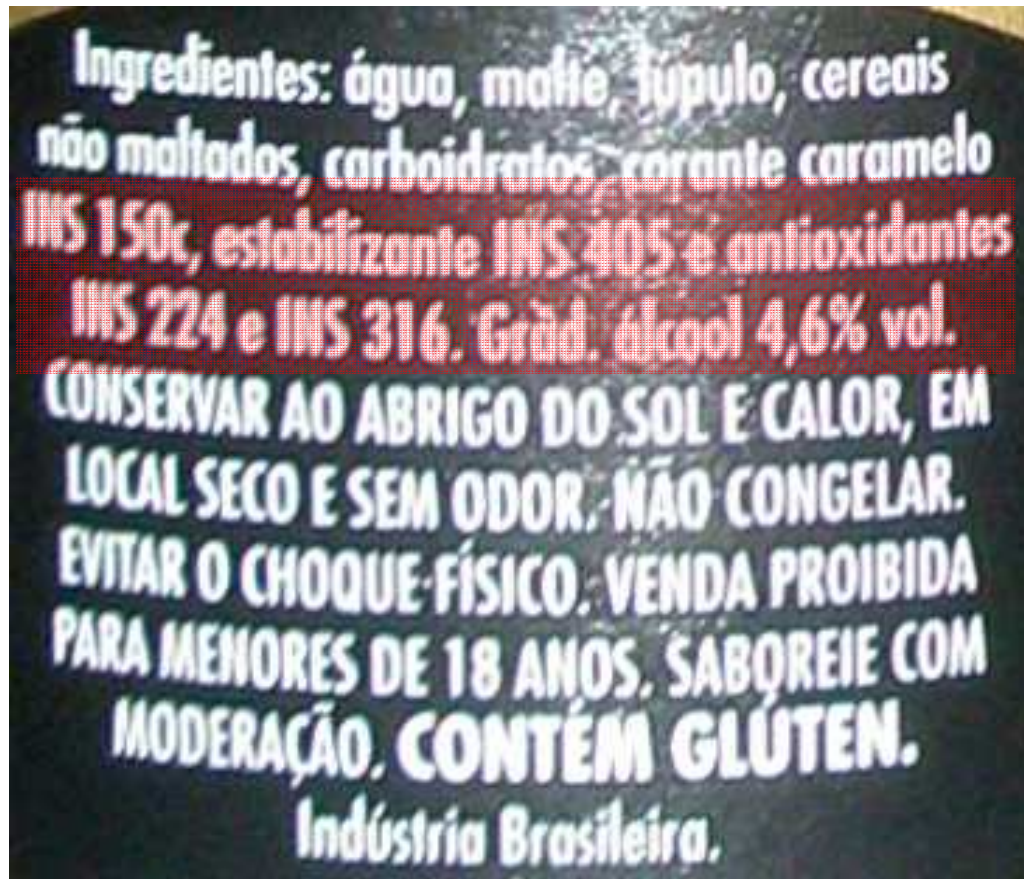
Aufgabe von Sauerstoff-Absorbern

Absorption von:

- permeierenden Sauerstoff („Aktive Barriere“)
- Sauerstoff aus Kopfraum und gelöst in Lebensmittel



Bier aus Brasilien mit Zusatzstoffen



INS 150c: Caramel III – ammonia process

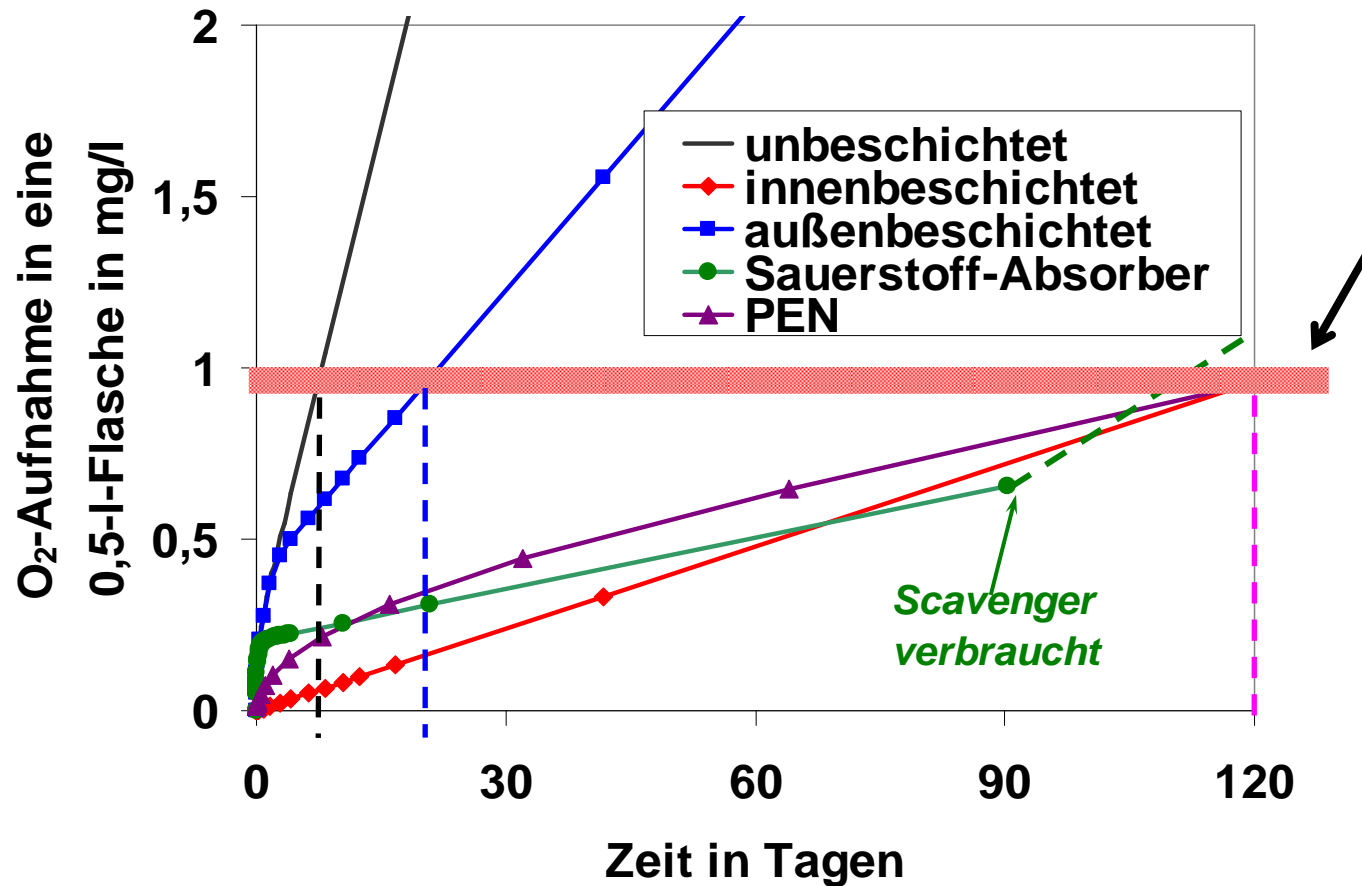
INS 224: Potassium metabisulfite

INS 405: Propylene glycol alginate

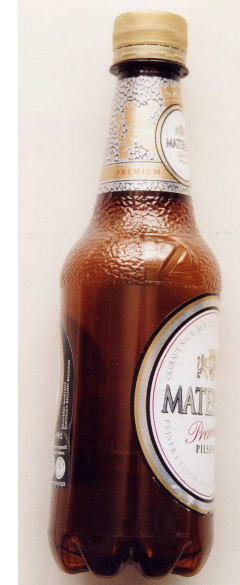
INS 316: Sodium isoascorbate

Zusatzstoffe werden zunehmend von Verbrauchern abgelehnt.

Sauerstoff-Permeation: PET-Flasche für Bier



O₂-Toleranz von Bier → MHD

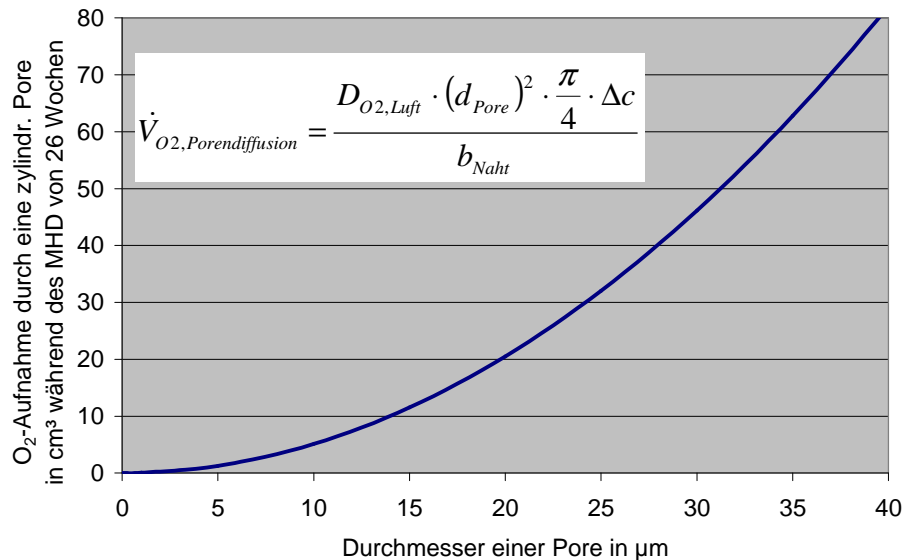


Ersatz von Zusatzstoffen („clean labeling“). Bei PET-Flaschen für Bier stehen Sauerstoff-Absorber im Wettbewerb zu Barrierebeschichtungen.

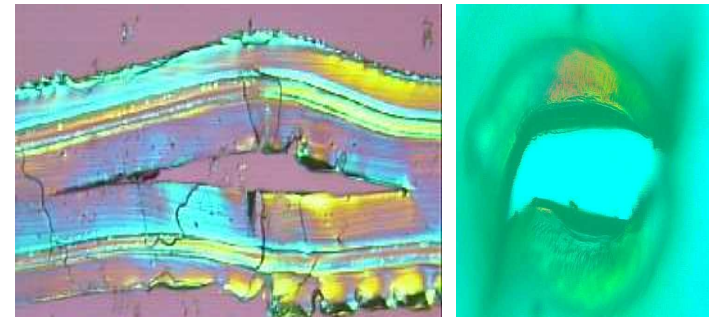
Sauerstoff-Diffusion: Snack-Packung mit Kapillare 1 von 3

Snack-Packung:

- 1 % O₂ Startkonzentration
- a_w = 85 %
- Kopfraum: 120 cm³
- Lagerzeit 26 Wochen, 23 °C
- Poren mit < 10 µm kritisch, Länge 1 mm



Snack-Packung:



Beispiel für Poren:

**Poren kleiner 10 µm Durchmesser: schwierig Nachzuweisen.
→ Möglicher Einsatz von Sauerstoff-Absorbern.**

Sauerstoff-Diffusion: Snack-Packung mit Kapillare 2 von 3



- PET-Folie / Kaschierklebstoff / Al-Folie
- Kaschierklebstoff
- **PE-Schicht** (Dicke: 10 μm)
- **50 % Absorber + 50 % PE** (Dicke: 20 μm)
- **PE-Schicht** (10 μm)

Schichtaufbau Sauerstoff-Absorber



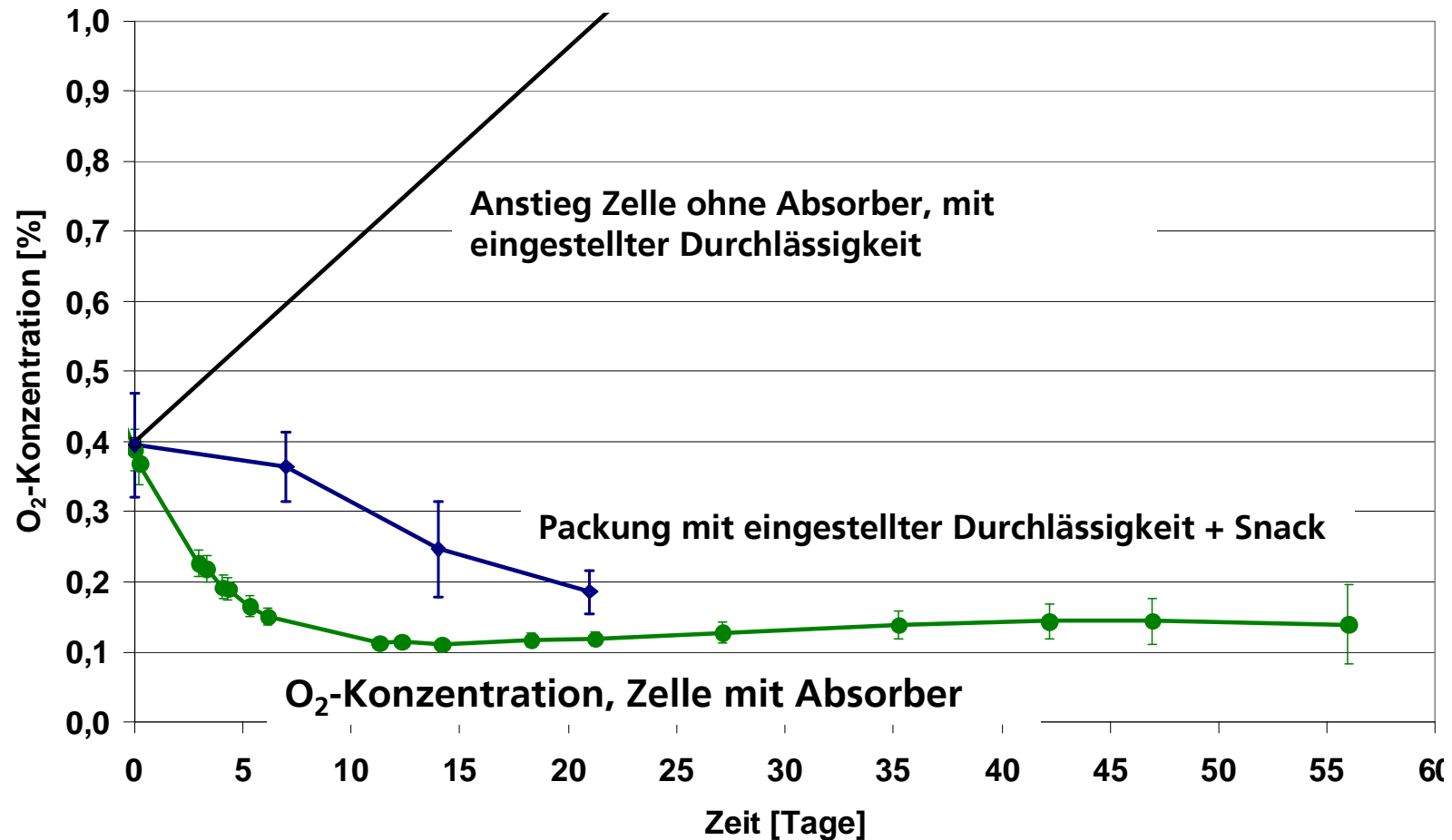
Zelle mit Sauerstoff-Absorber und eingestellter Durchlässigkeit



Packung mit eingestellter Durchlässigkeit

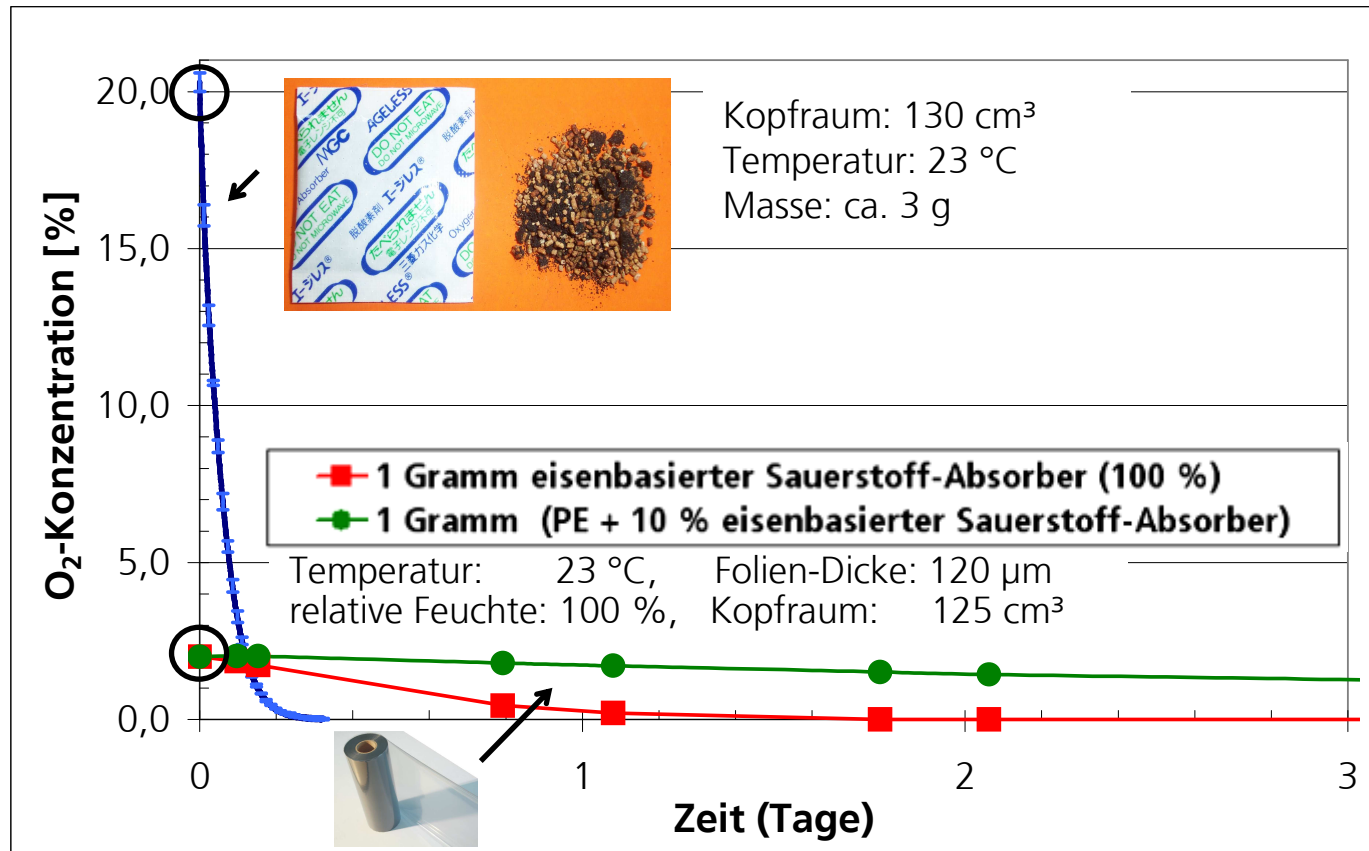
Packung wurde mit Messzelle nachgestellt.

Sauerstoff-Diffusion: Snack-Packung mit Kapillare 3 von 3



**Sauerstoff-Absorber reagiert schneller als Produkt.
Weitere Abpackversuche zum Nachweis der Wirksamkeit notwendig.**

Absorption von Sauerstoff aus Kopfraum



Zu beachten ist:

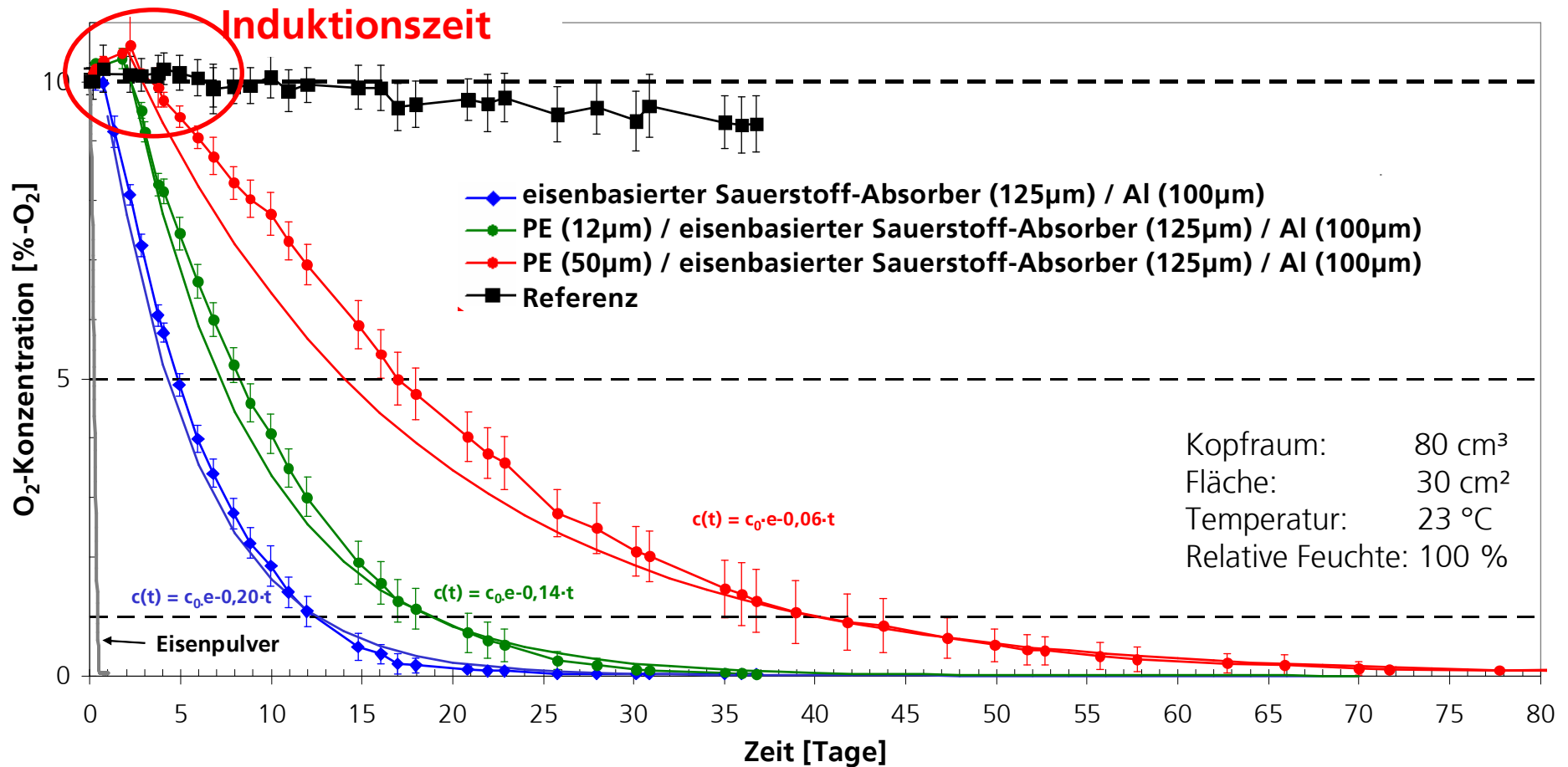
Um photoinduzierte Oxidationen zu verhindern muss der gesamte Restsauerstoff absorbiert werden.



Restsauerstoff nach MAP-Behandlung – 0,5 bis 2 % O₂ – muss schnell absorbiert werden → **Kinetik Absorber muss verbessert werden.**

Gefahr von anaeroben Keimwachstum möglich: Kühlung notwendig.

Eisenbasierter Sauerstoff-Absorber, Einfluss Siegelschicht



Einarbeitung in Polymer und Siegelschichten reduzieren Absorptionsgeschwindigkeit.

Verbesserung der Kinetik

Verbesserung eisenbasierter Sauerstoffabsorber

Ansatz:

- Verbesserte Auswahl von Polymeren für sauerstoffabsorbierende Folien: hohe Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit
- Modifikation des Abpackprozesses zur Erhöhung der Wirksamkeit der Folie

AiF-Projekt

„Optimierung transparenter Verpackungen mit eisenbasierten Sauerstoff-Scavengern für Kühltheckenprodukte“

Start: 2008, Ansprechpartner: Dr. Klaus Rieblinger, Tel.: 08161-491 611;
E-Mail: klaus.rieblinger@ivv.fraunhofer.de

Teilnahme an Projekt noch möglich.



Verbesserung der Kinetik: Wasserstoff und Palladium 1 v. 2

Reaktionsgleichung:

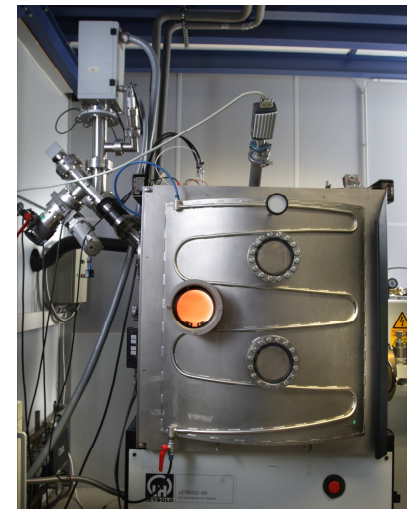


Mögliche Applikationen:

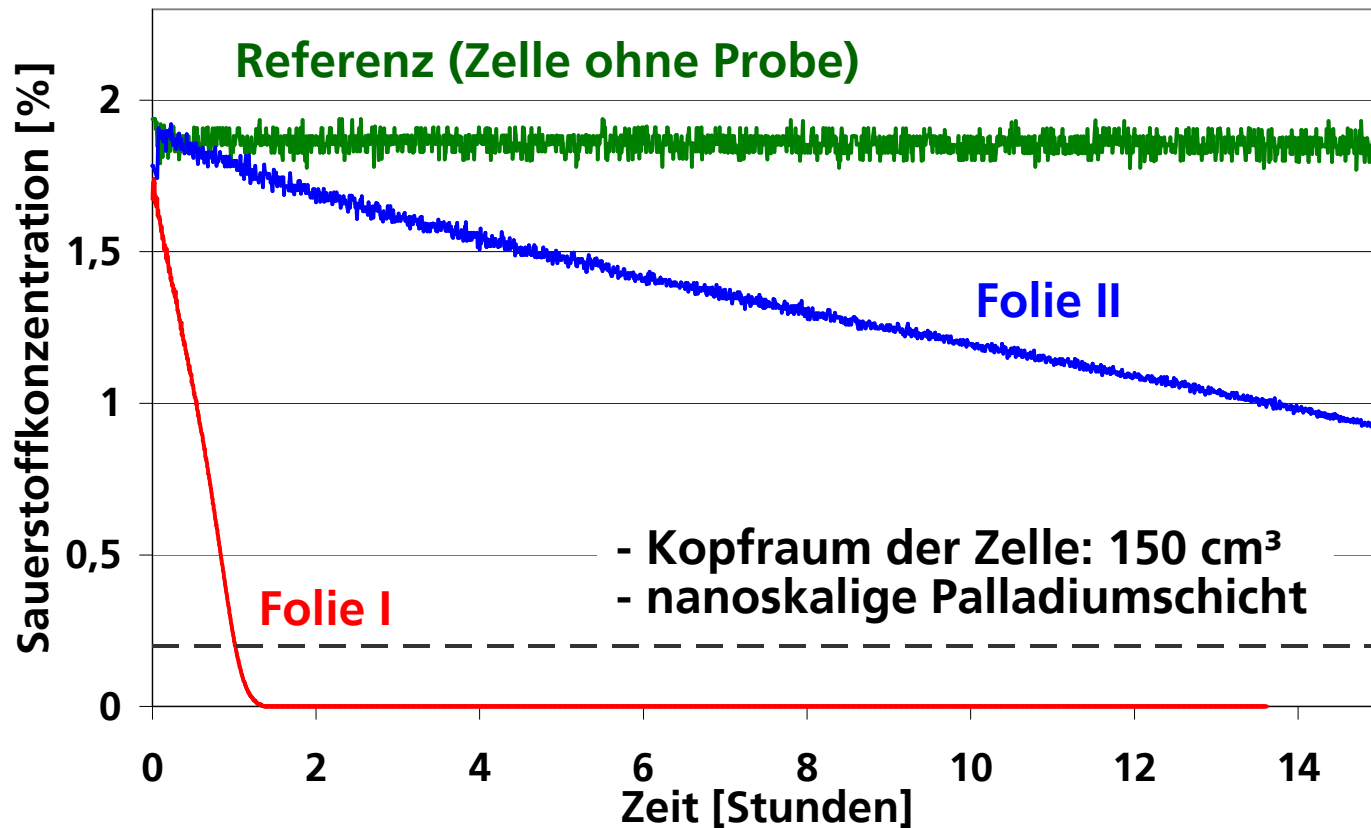
- nanoskalige Vakuumbeschichtung auf Folie

Initialisierung:

- MAP-Begasung mit H₂
- Wasserstoff ist ein zugelassener Lebensmittelzusatzstoff: E949



Verbesserung der Kinetik: Wasserstoff und Palladium 2 v. 2



Referenz



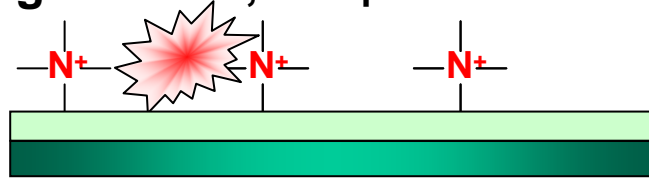
Pd-bedampfte Folie

**Palladiumbasierter Sauerstoff-Absorber: schnelle Reaktion
→ viel versprechend für Weiterentwicklung**

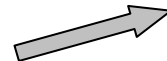
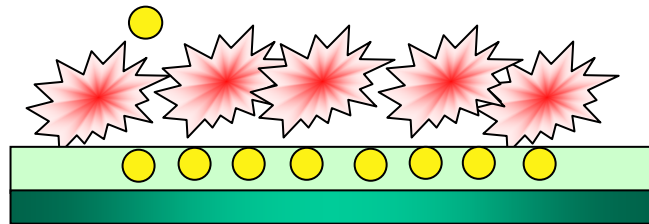
-
- 1 Überblick Aktive Verpackungen
 - 2 Feuchte-Absorber
 - 3 Sauerstoff-Absorber
 - 4 Antimikrobielle Verpackung**
 - 5 Zusammenfassung

Antimikrobielle Verpackungsmaterialien

Aktive Substanz kovalent an Oberfläche gebunden, z.B. quaternäre Ammonium-Verbindungen



Freigabe-Mechanismus



Flüchtige antimikrobielle Substanzen, z.B. Freigabe von Ethanol und SO₂ durch Sachets

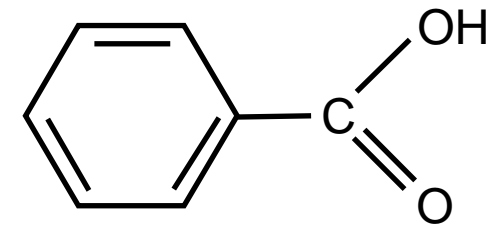
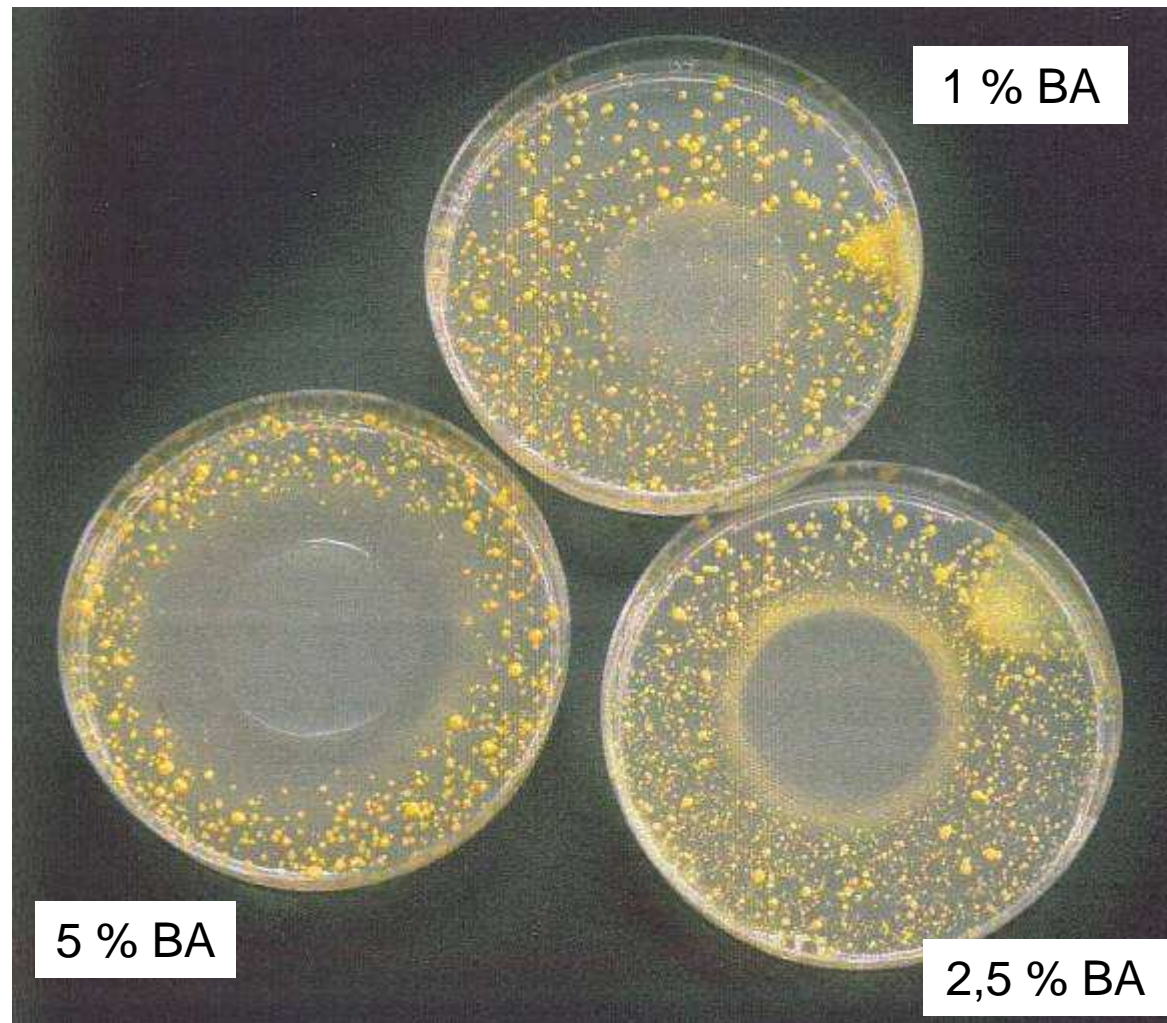


Mikrobielles Wachstum startet meist an Oberfläche – dort Wirkung antimikrobieller Oberflächen. Reduzierung von Konservierungsstoffen im Lebensmittel möglich.

Antimikrobielle Substanzen Verpackungsmaterialien

Klassifikation	Substanzen, Beispiele, Eigenschaften
Metalle	Silber (Salze, Nanopartikeln, Zeolitekomplexe), Kupfer
Enzyme	Lysozym, Glukoseoxidase (katalysiert die Oxidation von Glukose zur pH-Wert reduzierenden Glukonsäure und Wasserstoffperoxid), Peroxidase
organische Säuren und ihre Salze	Sorbinsäure (E 200), Benzoesäure (E 210), in sauren Lebensmitteln wirksam; natürlich vorkommend in Preiselbeeren, Heidelbeeren und Honig
Bacterizide/ Antibiotika	Nisin (aus <i>Lactococcus lactis</i>), Pediocin, Natamycin (aus <i>Streptomyces natalensis</i>)
Fungizide	Imazalil, Benomyl
weitere natürliche Inhaltsstoffe	(Meer-) Rettich-Extrakte, Rosmarin, Pfeffer, Thiosulfinate, Isothiocyanate, Flavonoide, Chitosan (aus Krustentieren); meist geruchs- oder geschmacksintensiv bzw. adstringierender, bitterer Geschmack
flüchtige Substanzen	Ethanol (in Sachets), CO ₂ (freigesetzt durch CO ₂ -Emitter), SO ₂ (freigesetzt durch die Reaktion von Calciumsulfit mit Säuren), Hinokitiol (aus Baumrinden)

Folie mit Benzoesäure



-
- 1 Überblick Aktive Verpackungen
 - 2 Feuchte-Absorber
 - 3 Sauerstoff-Absorber
 - 4 Antimikrobielle Verpackung
 - 5 Zusammenfassung**

Zusammenfassung

- Für aktive Verpackungen gelten die Verordnungen **EG 1935/2004** und **EG 450/2009**.
- Aktive Verpackungen stellen einen **zusätzlichen Schutz** für Packgüter dar und **ergänzen** passive Verpackungen und Schutzbegasung.
- Gegenwärtig sind **keine feuchteregulierenden Verpackungen** marktverfügbar. Diese sind wünschenswert für Frischprodukte.
- Bei Mehrschichtfolien hat der **Folienaufbau** einen **wichtigen Einfluss** auf die Absorptionsgeschwindigkeit.
- Die **Optimierung der Kinetik** ist eine wichtige Aufgabenstellung zur Verbesserung aktiver Systeme.

Kontakt:

Sven Sangerlaub

Fraunhofer-Institut fur Verfahrenstechnik und Verpackung
Abteilung: Materialentwicklung
Giggenhauser Straße 35,
D-85354 Freising

Telefon: +49 (0) 8161 / 4 91-5 03
mailto: sven.saengerlaub@ivv.fhg.de
<http://www.ivv.fraunhofer.de>



Danke.