



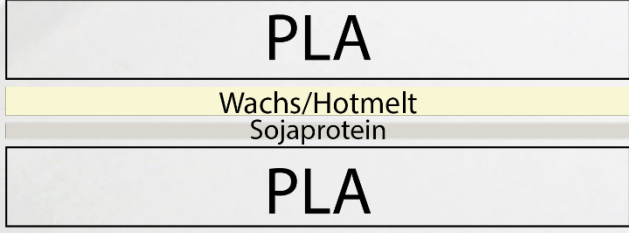




-  Aluminiumschicht
-  Metallaufnahmeschicht
-  PLA Schicht
-  Heißsiegelfähige PLA Schicht



ANWENDERHANDBUCH

PLA-Schalen mit verbesserten Barriereigenschaften
für den Einsatz in MAP-Verpackungskonzepten
für sensible Lebensmittel

Anwenderhandbuch - Vorwort

Dieses Anwenderhandbuch ist im Rahmen des Forschungsprojektes PLA4MAP (Förderkennzeichen: 2219NR448), gefördert durch: Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages (Projekträger Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.), entstanden. In diesem Anwenderhandbuch sind Ergebnisse aus dem Forschungsprojekt PLA4MAP enthalten und komprimiert aufbereitet. Zweck dieses Anwenderhandbuches ist es, die Herstellung, Materialien, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der entwickelten biobasierten Mehrschichtverbundverpackung verständlich darzustellen. Das Anwenderhandbuch enthält Ergebnisse von Lagertests von zwei Hauptanwendungsszenarien. Zum einen frisches Fleisch (Putengeschnetzeltes) und zum anderen getrocknete Rohwurst (Chorizo Salami).

Mit diesem Anwenderhandbuch sollen Interessierte die Möglichkeit erhalten, sich über die entwickelte biobasierte Mehrschichtverbundverpackung, welche für den Einsatz als Verpackung von sensiblen Lebensmitteln geeignet ist, informieren zu können. Anhand farblich markierter Hinweise werden „Tipps & Tricks“ rund um die entwickelte Mehrschichtverbundverpackung gegeben.



Das Projekt PLA4MAP (Förderkennzeichen 2219NR448) wurde gefördert durch: Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages. Projektlaufzeit: 01.05.2020 – 31.10.2023

Datum: März 2024

ERSTELLER: Dr. Corina Reichert¹, Isabelle Zimmermann¹, Katharina Miller¹, Manuel Hogg¹, Prof. Dr. Markus Schmid¹, Dr. Cornelia Stramm², Dr. Kerstin Müller², Benedikt Hanschmann², Tamara Ettinger³

¹ Hochschule Albstadt-Sigmaringen, Sustainable Packaging Institute SPI

² Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV - Fraunhofer IVV

³ Institut für Energie- und Umweltforschung, ifeu

Kontakt:

Hochschule Albstadt-Sigmaringen,
Sustainable Packaging Institute SPI,
Anton-Günther-Str. 51, 72488 Sigmaringen,
Homepage: www.hs-albsig.de/spi
Dr. Corina Reichert (reichert@hs-albsig.de)

Inhaltsverzeichnis

Anwenderhandbuch - Vorwort	2
Inhaltsverzeichnis	4
Abkürzungsverzeichnis	6
1. Einleitung	7
2. Aufbau & Komponenten des biobasierten Verbundes	9
2.1 Aufbau	9
2.2 Material-Komponenten	10
2.2.1 PLA	10
2.2.2 Protein - Sojaproteinkonzentrat	10
2.2.3 Weichmacher - Sorbitol	11
2.2.4 Wachs	11
2.2.5 Hotmelt - EVA	12
3. Rechtlicher Hintergrund	13
4. Herstellung des biobasierten Verbundes	16
4.1 Sojaproteinschicht	16
4.1.1 Herstellung	16
4.1.2 Integration der Barrierschicht in die Materialstruktur	16
4.2 Wachs-Hotmelt-Mischung	18
4.2.1 Herstellung	18
4.1.2 Integration der Barrierschicht in die Materialstruktur	18
5. Weiterverarbeitung	19
5.1 Thermoformen	19
5.2 Siegeln	21
6. Eigenschaften der Folie und thermogeformten Schale des Mehrschichtverbundes	22
6.1 Schichtaufbau	22
6.2 Gaspermeation	23
7. Einsatzmöglichkeiten/Anwendungsbeispiele	24
7.1 Einsatzmöglichkeiten	24
7.2 Anwendungsbeispiele	24
8. Schlussfolgerung und Ausblick	25

9. Autoren26

Anhang - Materialspezifikation.....27

Referenzen.....28

Abkürzungsverzeichnis

ASTM	American Society for Testing and Materials / Amerikanische Gesellschaft für Prüfung und Materialien
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
boPLA	biaxial-orientiertes PLA
CO ₂	Kohlendioxid
DIN	Deutsche Institut für Normung
EN	Europäische Norm
EU	Europäische Union
EVA	Ethylen-Vinyl Acetate Copolymer
FDA	Food and Drug Administration / US-Behörde für Lebens- und Arzneimittel
GC-FID/MS	Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektor-Massenspektrometer
HM	Hotmelt
HPLC-UV/MS	Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
ISO	International Organization for Standardization / Internationale Organisation für Normung
L	Dicke
MAP	Modified Atmosphere Packaging / Schutzgasatmosphärenverpackungen
MHD	Mindesthaltbarkeitsdatum
N ₂	Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
OTR	Oxygen Transmission Rate / Sauerstoffdurchlässigkeit
P	Gesamtpermeationswiderstand
PLA	Polylactic acid/ Polymilchsäure
r.F.	Relative Feuchte
RH	Luftfeuchtigkeit
SD	Standardabweichung
SiO _x	Siliziumoxid
SML	Specific Migration Limit / spezifischer Migrationsgrenzwert
SPC	Soy Protein Concentrate / Sojaproteinkonzentrat
T _m	Schmelztemperatur
WVTR	Water Vapor Transmission Rate / Wasserdampfdurchlässigkeitsrate

1. Einleitung

Das Verpacken unter Schutzgasatmosphäre (modified atmosphere packaging, MAP) ist eine gängige Verpackungsmethode bei sensiblen Lebensmitteln wie z.B. Frischfleisch oder aufgeschnittenen Wurst- und Käseprodukten. Bei diesen Verfahren werden Gasmischungen und entsprechend gasdurchlässige Verpackungsmaterialien eingesetzt, um die Haltbarkeit von Lebensmitteln zu verlängern.

Die Veränderung der Gasatmosphäre in der Verpackung erfolgt durch die Erzeugung eines Vakuums, bei welchem anschließend die Verpackungsgasatmosphäre durch ein Gasgemisch aus Sauerstoff (O₂), Kohlendioxid (CO₂) und Stickstoff (N₂) ersetzt wird. Die eingesetzte Gaszusammensetzung hängt dabei von dem Packgut ab. Um die eingestellte Gasatmosphäre über die Dauer der Haltbarkeit zu erhalten und damit den Qualitätserhalt des Produktes zu gewährleisten, müssen die Verpackungsmaterialien bestimmte Gasbarrieren aufweisen.

Derzeit am Markt verfügbare Verpackungskonzepte basieren auf petrochemischen Rohstoffen und sind häufig nicht recyclingfähig (Lee et al., 2008; Koinig et al., 2021), was im Widerspruch zu aktuellen politischen Zielsetzungen steht. So setzt die EU-Kunststoffstrategie neben der Stärkung des Recyclings explizit auf biobasierte Kunststoffe als mögliche Alternative zu konventionellen petrochemischen Kunststoffen. Auch wenn der Marktanteil biobasierter Kunststoffe noch gering ist, können nachhaltigere Alternativen dazu beitragen, die Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen zu reduzieren. Bis 2030 sollen alle in der EU in Verkehr gebrachten Kunststoffverpackungen entweder wiederverwendbar oder kosteneffizient recycelt werden können. Übergeordnete Ziele der EU-Kunststoffstrategie sind Verringerung der Abhängigkeit fossiler Rohstoffe und die Reduktion von CO₂ Emissionen, welche beispielsweise auch mit innovativen Materialien und alternativen Rohstoffquellen erreicht werden können (Europäische Kommission, 2018).

Hier setzte das Forschungs- und Entwicklungsprojekt PLA4MAP an. Im Rahmen dieses Projektes wurde eine Schale entwickelt, welche aus folgendem Schichtaufbau besteht: PLA / Wachs-Hotmelt / Protein / PLA. Dabei sollen die PLA-Schichten für die mechanische Stabilität und Thermoformfähigkeit der Verpackung, die Wachs-Hotmelt Schicht (mit Haftvermittler) als Wasserdampfbarriere und die Proteinschicht als Sauerstoffbarriere eingesetzt werden. Damit soll ein Mehrschichtverbundaufbau mit sehr hohem Grad an Biobasiertheit und ausreichend Produktschutz für sensible Lebensmittel erreicht werden. Die Entwicklung innerhalb des Projektes PLA4MAP bezieht sich auf die Schale (engl. Tray). Als Deckelfolie wurde ein gängiger Aufbau einer kommerziellen Folie mit folgendem Schichtaufbau verwendet boPLA / AIO_x / boPLA, die die notwendigen Barriereanforderungen für sensible Lebensmittel in MAP-Konzepten erfüllt.

Basierend auf der Berechnung der Biobasiertheit nach der DIN EN 16785 – 1, kann die entwickelte Schale mindestens 95% Biobasiertheit aufweisen.

In diesem Anwenderhandbuch werden Informationen zu den verwendeten Materialien im Schichtaufbau (Kapitel 2), rechtliche Rahmenbedingungen (Kapitel 3), der Herstellung der biobasierten Mehrschichtverbundfolie (Kapitel 4), Weiterverarbeitungsmöglichkeiten (Kapitel 5), die verpackungsrelevanten Eigenschaften (Kapitel 6) sowie mögliche Anwendungsgebiete der entwickelten Verpackung (Kapitel 7) zusammengefasst. Die Anwendbarkeit der entwickelten biobasierten Mehrschichtverbundverpackung wurde in Lagertests anhand zweier unterschiedlicher Lebensmittel getestet und in Kapitel 7 erläutert. Kapitel 8 soll abschließend ein Fazit der biobasierten Mehrschichtverbundverpackung geben und mögliche zukünftige Entwicklungen skizzieren.

2. Aufbau & Komponenten des biobasierten Verbundes

2.1 Aufbau

Das Verpackungskonzept für sensible Lebensmittel, welches im Rahmen des Forschungsprojektes PLA4MAP entwickelt und getestet wurde, basiert auf einer 4-schichtigen thermogeformten Schale, welche mit einer 4-Schicht Deckelfolie versiegelt wird (**Abbildung 1** und **Tabelle 1**).

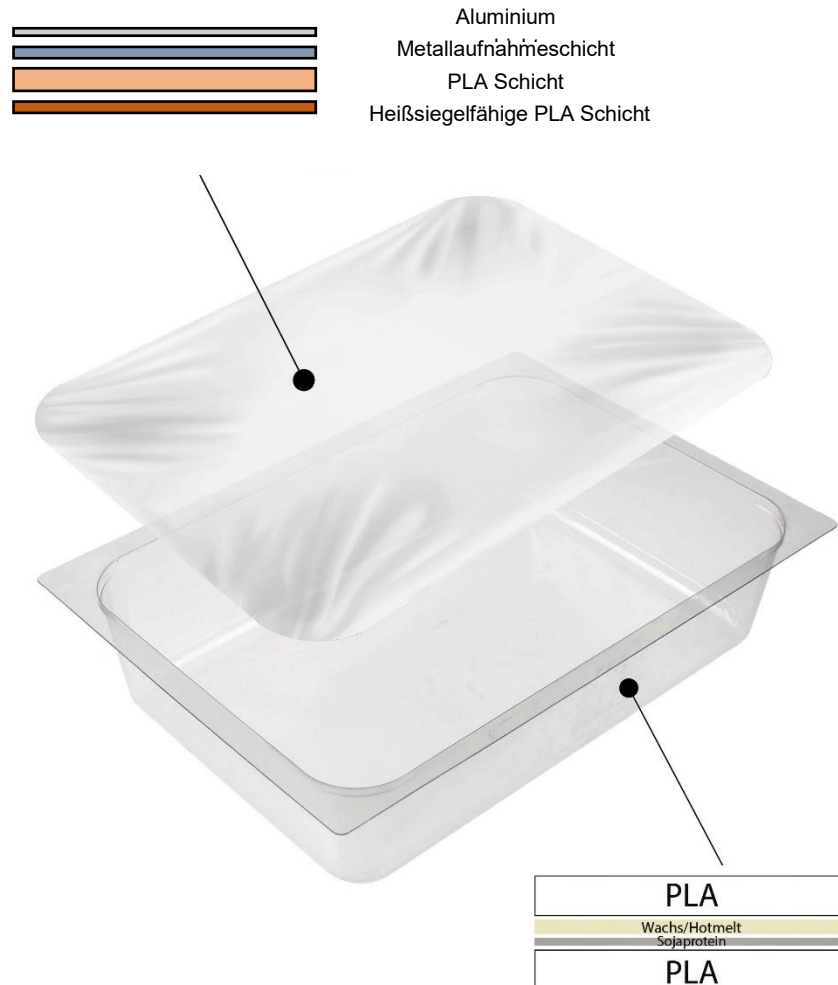


Abbildung 1 Schematischer Schichtaufbau der PLA4MAP Schalen und verwendeter Deckelfolie für MAP Verpackungen

Die hergestellten PLA4MAP Mehrschichtverbundfolien weisen dabei folgende Schichtdicken auf, um eine Qualitätserhaltung verpackter Produkte zu gewährleisten.

Tabelle 1 Schichtaufbau der PLA4MAP Mehrschichtverbundfolie

Verbundfolie für Schale	
PLA	180 µm
Sojaprotein	30 µm
Wachs-HM	50 µm
PLA	180 µm

2.2 Material-Komponenten

2.2.1 PLA

PLA (polylactic acid; Polymilchsäure) ist ein biobasiertes und biologisch abbaubares Polymer, welches aus Milchsäuremonomeren besteht, die aus natürlichen Ressourcen (z.B. Mais, Zuckerrübe, Kartoffel, Reis, Weizen) durch Traubenzuckerfermentation gewonnen werden können (Farah et al., 2016).

Das im Projekt verwendete PLA (Luminy LX175, TotalEnergies Corbion, Gorinchem, The Netherlands) ist ein semi-kristalliner Kunststoff mit einer Schmelzeviskosität von 6 g / 10 min (ISO 1133-A; 210°C / 2,16kg) und einem L-Isomeranteil von 96% laut Herstellerdatenblatt von TotalEnergies Corbion, die assoziierte Partner im Projekt PLA4MAP sind.

Das PLA ist für die Flachfolienextrusion, Thermoformen und das Faserspinnen geeignet. Die mechanischen Eigenschaften sind eher durch eine hohe Steifheit und geringe Flexibilität gekennzeichnet. Gemäß der Verordnung 10/2011 eignet sich PLA für den Kontakt mit Lebensmitteln. Zudem ist das Luminy LX175 gemäß EN16785-1 und ASTM D6866 zu 100% biobasiert.

2.2.2 Protein - Sojaproteinkonzentrat

Sojaprotein wird i.d.R. aus Sojaextraktionsschrot gewonnen, welches ein Nebenprodukt der Sojaölherstellung ist. Bei Proteinkonzentraten (ca. 65-72% Proteingehalt) werden lösliche Anteile (lösliche Kohlenhydrate, Geschmacks- und Aromastoffe) aus Sojaflocken/Sojaextraktionsschrot bei einem pH-Wert von 8-9 extrahiert. Die zurückbleibenden schlecht löslichen Proteine können dadurch gewonnen werden (Schutte, 1977; Türk, 2014).

Für Lebensmittelverpackungen können tierischen Proteine wie beispielsweise Molkenprotein oder Gelatine (Badr et al., 2014; Kodal Coşkun et al., 2014; Thaker et al., 2017) oder auch pflanzliche Proteine unter anderem wie Sojaprotein, Maisproteine oder Gluten eingesetzt werden. Sojaprotein ist eines der meist erforschten pflanzenbasierten

Proteine im Bereich proteinbasierter Folien und Beschichtungen. Der dahinterliegende Mechanismus für den Einsatz von Proteinen für Folien und Beschichtungen ist die Denaturierung der Proteine in einer wässrigen Lösung und anschließende Ausbildung neuer kovalenter und nicht-kovalenter Bindungen zwischen den Proteinketten während der Trocknung der Proteinlösung (Gopalakrishnan et al., 2021) wodurch kohärente, viskoelastische Folien/Schichten ausgebildet werden können (Calva-Estrada et al., 2019). Verschiedene Methoden, welche hierfür eingesetzt werden können, sind z.B. Gießen, Drucken, Elektrosinnen/-sprühen, Elektroabscheidung, Schleuderbeschichtung und Tauchbeschichtung (Gopalakrishnan et al., 2021).

Im Allgemeinen weisen proteinbasierte Folien/Beschichtungen eine niedrige Sauerstoffdurchlässigkeit und hohe Aromabarriere auf, vor allem bei niedriger relativer Feuchte (Schmid et al., 2015; Calva-Estrada et al., 2019). Aufgrund der verhältnismäßig niedrigen mechanischen Eigenschaften, hohen Wasserdampfdurchlässigkeit sowie starken Feuchteabhängigkeit ist der Einsatz von Proteinschichten in einem Mehrschichtverbundsystem notwendig, welches die Proteinschicht vor Feuchtigkeit schützt. Das im Projekt PLA4MAP verwendete Sojaprotein-Konzentrat besitzt einen Proteingehalt von > 70% und einer Feuchte von < 4%. Anhand einer technischen Vorauswahl an pflanzlichen Proteinprodukten und einer Nachhaltigkeitseinschätzung der verschiedenen Proteine (durchgeführt durch das Institut für Energie- und Umweltforschung, ifeu, Heidelberg, Deutschland) wurde Sojaproteinkonzentrat, welches ausschließlich aus Europäischen Rohstoffen hergestellt wurde, ausgewählt.

2.2.3 Weichmacher - Sorbitol

Als externer Weichmacher für die Sojaprotein-Barriereschicht wurde D-Sorbit (auch Sorbitol genannt) verwendet. Sorbitol ist ein Zuckeralkohol, der in der Lebensmittelindustrie als Süßstoff, Feuchthaltemittel, Emulgator, Verdickungsmittel oder Nahrungsergänzungsmittel eingesetzt wird. Die Herstellung von D-Sorbit kann auf synthetischem Wege aus Glucose erfolgen. In der Natur kommt D-Sorbit weitläufig durch Photosynthese in Pflanzen vor, von Algen bis zu Früchten höherer Ordnung aus der Familie *Rosaceae*. In protein-basierten Beschichtungen/Lacken kann D-Sorbit als Weichmacher eingesetzt werden.

2.2.4 Wachs

Im Rahmen des Projekts PLA4MAP wurden natürliche, pflanzliche Wachse nach den Kriterien Kosten und Verfügbarkeit ausgewählt. Des Weiteren dürfen sie nicht in Konkurrenz zu Lebensmitteln stehen. Aufgrund der mechanischen Eigenschaften in Mischung mit Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer (EVA) wurde helles Sonnenblumensamenwachs (Kahlwax 6607, $T_m = 75,9^\circ\text{C}$) für den Mehrschichtverbund verwendet. Das Sonnenblumenwachs fällt durch Mahlen der ungeschälten gentechnikfreien Samen als Nebenprodukt bei der Speiseöl-Herstellung an. Die Herstellungsschritte des Wachses umfassen die Abtrennung vom Öl, die Entschleimung, Überwinterung und Raffinierung.

Laut Spezifikation zeichnet sich das Wachs vor allem durch die überwiegend enthaltenen Ester von C16-C24 Fettsäuren und C26-C32 Alkoholen aus. In ausgehärtetem Zustand besitzt es eine blassgelbe Farbe, erscheint jedoch transparent in seiner Schmelze. Laut Hersteller ist das Produkt zudem frei von Glycerin- und anderen Polyalkohol-Estern, sowie Peroxiden. Das Sonnenblumenwachs von KahlWax (KAHL G.m.b.H. & Co. K.G., Trittau, Deutschland) ist zudem kosher, halal und besteht zu 99% aus Inhaltsstoffen natürlichen Ursprungs. Das Wachs wurde durch den assoziierten Partner KahlWax kostenlos für das Projekt PLA4MAP zur Verfügung gestellt.

2.2.5 Hotmelt - EVA

Für die Hotmelt-Wachs Mischung wurde ein Kolophonium-Ester verwendet, welches als Klebrigmacherharz bezeichnet wird und in Kombination mit EVA eingesetzt wird. Mit einer Biobasiertheit von 99% (ASTM D6866) wurde das Tallharz Dertoline PLS von DRT (Les Dérives Résiniques Et Terpéniques, Dax, Frankreich) ausgewählt.

EVA ist ein Copolymer aus Ethylen und Vinylacetat, welches laut Spezifikation als biobasierte Variante (mit einem Anteil von > 70% biobasierten Stoffen gemäß ASTM D6866) erworben werden kann. EVA zeichnet sich durch eine leichte Verarbeitbarkeit und hohe Kompatibilität aus. Die mechanischen Eigenschaften sind durch Elastizität, Flexibilität und hoher Spannungsrissbeständigkeit gekennzeichnet. Zudem weist das Copolymer eine chemische Beständigkeit und Festigkeit bei niedrigen Temperaturen auf.

3. Rechtlicher Hintergrund

Materialien und Gegenstände im Lebensmittelkontakt müssen auf Europäischer Ebene den allgemeinen Sicherheitsanforderungen gemäß Artikel 3 der Rahmenverordnung (EG) Nr. 1935/2004 entsprechen. Für Kunststoffmaterialien gelten im Speziellen die Anforderungen der Kunststoffverordnung (EU) Nr. 10/2011. Bei der Herstellung von Kunststoffschichten in Materialien und Gegenständen aus Kunststoff dürfen nur die in der Positivliste der zugelassenen Stoffe absichtlich verwendet werden. Abweichend davon kann eine Kunststoffschicht, die nicht unmittelbar in Berührung mit Lebensmitteln ist und durch eine funktionelle Barriere vom Lebensmittel getrennt ist, aus Stoffen hergestellt sein, die nicht in der Positivliste aufgeführt sind.

Darüber hinaus gibt es für Lebensmittelkontaktmaterialien, die nicht in den Geltungsbereich der Kunststoffverordnung fallen, auf nationaler Ebene die Empfehlungen des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR).

Gemäß der Kunststoff Verordnung (EU) Nr. 10/2011 gelten folgende Migrationsgrenzen der einzelnen Bestandteile des biobasierten Mehrschichtverbundes:

TIPP:

Auch Substanzen die nicht in der Positivliste auftauchen könnten bei Vorhandensein einer funktionellen Barriere eingesetzt werden.

Tabelle 2 Lebensmittelrechtlicher Status der Komponenten des entwickelten biobasierten Mehrschichtverbundes gemäß der Kunststoff Verordnung (EU) Nr. 10/2011

Schicht	Komponente	Status nach VO 10/2011
PLA	PLA Luminy LX175	Keine SML-Substanzen enthalten
Sojaprotein	Sojaproteinkonzentrat	Nicht gelistet
	Sorbitol	Gelistet ohne SML (Sorbit), Lebensmittelzusatzstoff E 420
Wachs-Hotmelt	Ethylenvinylacetat: - Vinylacetat - BHT	Konformität wird durch FDA bestätigt; EU fehlt noch -SML 12 mg/kg -SML 3 mg/kg
	Tallharz (Dertoline PLS, CAS 8050-26-8)	Gelistet ohne SML
	Sonnenblumenwachs (Kahlwax 6607L MB Sunflower): - Sonnenblumenwachs, CAS 1286686-34-7 - Sonnenblumenöl, CAS 8001-21-6 - Ascorbylpalmitat, CAS 137-66-6 - α -Tocopherol, CAS 59-02-9	Nicht gelistet - Glycerinester aus natürlichen Fetten und Ölen gelistet ohne SML - Gelistet ohne SML - Gelistet ohne SML

Sojaproteinkonzentrat und Sonnenblumenwachs sind weder in der Verordnung (EU) Nr. 10/2011 gelistet noch in einer Empfehlung des BfR geregelt. Die Sicherheit des Verbundes wird über die Barriereigenschaften der PLA-Schicht gegenüber migrierfähigen Komponenten aus den innenliegenden Schichten bewertet.

Gemäß dem technischen Datenblatt zu dem verwendeten Sonnenblumenwachs sind hauptsächlich Ester der C16-C24 Fettsäuren und C26–C32 Alkohole enthalten.

Fettsäuren (C8-C22) aus tierischen oder pflanzlichen Fetten und Ölen, Ester mit verzweigten, einwertigen, primären, gesättigten, aliphatischen Alkoholen (C3-C22; Ref Nr.: 31335) und Ester mit linearen, einwertigen, primären, gesättigten, aliphatischen Alkoholen (C1-C22; Ref-Nr.: 31336) sind als Additive gemäß Verordnung (EU) Nr. 10/2011 ohne spezifische Beschränkungen zugelassen. Ester mit länger-kettigen Alkoholen sind nicht zugelassen.

Sonnenblumenöl besteht im Wesentlichen aus Triacylglyceriden. Gemäß Verordnung (EU) Nr. 10/2011 sind Monocarbonsäuren, C2-C24, aliphatische, geradkettige, aus natürlichen Fetten und Ölen, und deren Mono-, Di- und Triglycerinester (verzweigte Fettsäuren in

natürlich vorkommenden Mengen sind eingeschlossen; Ref-Nr.: 30610) ohne spezifische Beschränkungen zugelassen.

Zur Charakterisierung der Protein- und der Wachs-Hotmelt-Schicht wurden non-target Screening-Untersuchungen durchgeführt, um möglicherweise migrierfähige Komponenten zu erfassen. Hierfür werden die Schichten des Verbundmaterials jeweils mit geeigneten Lösungsmitteln extrahiert und mittels GC-FID/MS und HPLC-UV/MS untersucht. Detektierte Komponenten werden so weit wie möglich anhand der Massenspektren identifiziert oder das Molekulargewicht über die Retentionszeit abgeschätzt. Die Semi-quantifizierung erfolgt im GC-Screening über einen universellen internen Standard. Anschließend kann die Migration ins Lebensmittel mittels mathematischer Modellierung für beliebige Zeit- und Temperaturbedingungen vorhergesagt bzw. die Durchbruchzeit (lag time) von Substanzen aus den innenliegenden Schichten durch die PLA-Schicht im Lebensmittelkontakt berechnet werden.

4. Herstellung des biobasierten Verbundes

4.1 Sojaproteinschicht

4.1.1 Herstellung

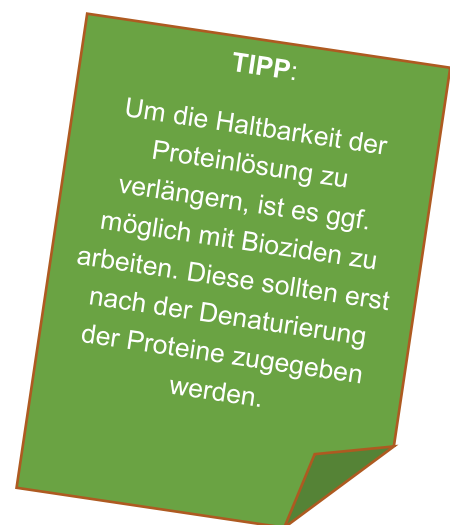
Für die Herstellung der Proteinbeschichtung wird eine 10% wässrige Lösung aus Sojaproteinkonzentrat und destilliertem Wasser hergestellt (100 g Sojaproteinkonzentrat / 900 g destilliertes Wasser). Die Herstellung der Sojaproteinlösung kann mit einem Rührgerät mit integrierter Beheizung erfolgen. Im Projekt PLA4MAP wurden temperierbare Hochleistungsmischer (Thermomix TM6-1. Vorwerk Elektrowerke GmbH & Co. KG, Wuppertal, Deutschland) verwendet. Die wässrige Lösung wird bei 200 U/min für 15 min bei Raumtemperatur (23°C) gemischt. Im Anschluss wird die Proteinlösung bei 90°C und 200 U/min für 30 min erhitzt, um die Proteine zu denaturieren, und anschließend auf Raumtemperatur (23°C) abgekühlt. Der Weichmacher Sorbitol wird zu 60 gew. % (bezogen auf Sojaproteinkonzentration) hinzugegeben und bei 200 U/min für 15 min bei Raumtemperatur (23°C) untergemischt. Zum Schluss können eine Ultraschallbadbehandlung oder eine vergleichbare Behandlung für 30 min bei 23°C erfolgen, um die in der Lösung enthaltene Luftblasen zu entfernen. Extreme Blasenbildung kann auch durch geringe Rührgeschwindigkeiten oder die Zugabe von Entschäumern verringert werden. Wobei Entschäumer und Biozide bisher nicht Bestandteil der lebensmittelrechtlichen Bewertung waren. Dennoch ist der Einsatz möglich, sofern die Substanzen hinter der funktionellen Barriere eingesetzt werden und solange sie nicht gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 als „mutagen“, „karzinogen“ oder „reproduktionstoxisch“ eingestuft sind.

Die Proteinlösung ist gekühlt (4 °C) innerhalb von zwei Tagen zu verarbeiten.

4.1.2 Integration der Barrierschicht in die Materialstruktur

Die Auftragung der Sojaproteinlösung auf das PLA Substrat kann mittels Reverse Gravure im Pilotmaßstab (Rolle zu Rolle) erfolgen (siehe **Abbildung 2** und **Abbildung 3**).

Innerhalb des Projektes PLA4MAP wurde Substrat (PLA Luminy LX175 extrudierte cast Folie, ~180 µm) zunächst mit einer Corona-Einheit (500 W) vorbehandelt. Mittels eines Walzenstuhl Auftragswerkes wurde die Sojaproteinlösung bei Raumtemperatur (23 °C) auf das PLA-Substrat aufgetragen (210 mm Auftragsbreite) und im Trocknungstunnel mit Heißlufttrockner bei 55 °C getrocknet. Höhere Trocknungstemperaturen sind aufgrund der zu erwartenden Wärmeverformung des PLA-Substrats zu vermeiden. Die Aufwicklung der beschichteten Rolle erfolgte unter einer Bahnspannung von 40 N. Um die Zielschichtdicke



von etwa 30 μm zu erreichen, sind je nach verfügbarer Gravurwalze ggf. Mehrfachbeschichtungen notwendig.

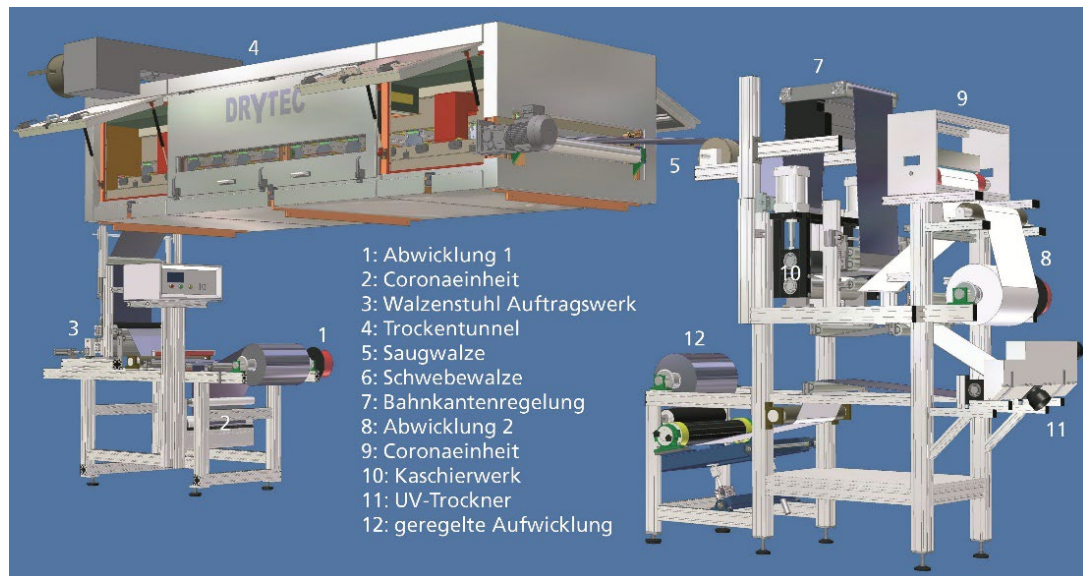


Abbildung 2 Rolle zu Rolle Auftragung einer Lösungsbasierten Beschichtung/Lackes auf ein Substrat und Kaschierung gegen ein weiteres Substrat (© Fraunhofer IVV).

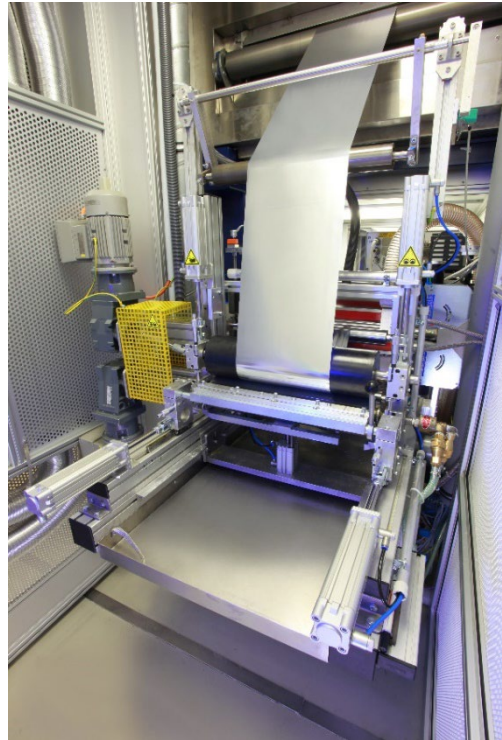


Abbildung 3 Anlagen zur Auftragung der Proteinschicht auf das PLA-Substrat im Rolle zu Rolle Verfahren (Fraunhofer IVV, 2023)

4.2 Wachs-Hotmelt-Mischung

4.2.1 Herstellung

Die einzelnen Komponenten der Wachs-Hotmelt-Mischung wurden unter einer Temperatur von 110 °C mittels eines Mixers/Kneters vorgemischt und in einen beheizten Vorlaufbehälter der Beschichtungs- und Kaschieranlage überführt.

4.1.2 Integration der Barrierschicht in die Materialstruktur

Die Temperaturverteilung des verwendeten Auftragswerkes war: 100 °C (Vorheizen) / 110°C (Vorlagebehälter) / 115 °C (Schlauch) / 120 °C (Schlitzdüse). Die Auftragung der Wachs-Hotmelt Beschichtung erfolgte per Schlitzdüse auf ein Corona-vorbehandeltes PLA-Substrat (LX175; ~180 µm; 500 W), welches gegen das mit der Proteinlösung beschichtete PLA kaschiert wurde. Der Verbund wurde abschließend aufgewickelt. Grundsätzlich werden höhere Bahngeschwindigkeiten und ein beheiztes Kaschierwerk bevorzugt, um eine ausreichende Haftung zu erzielen.

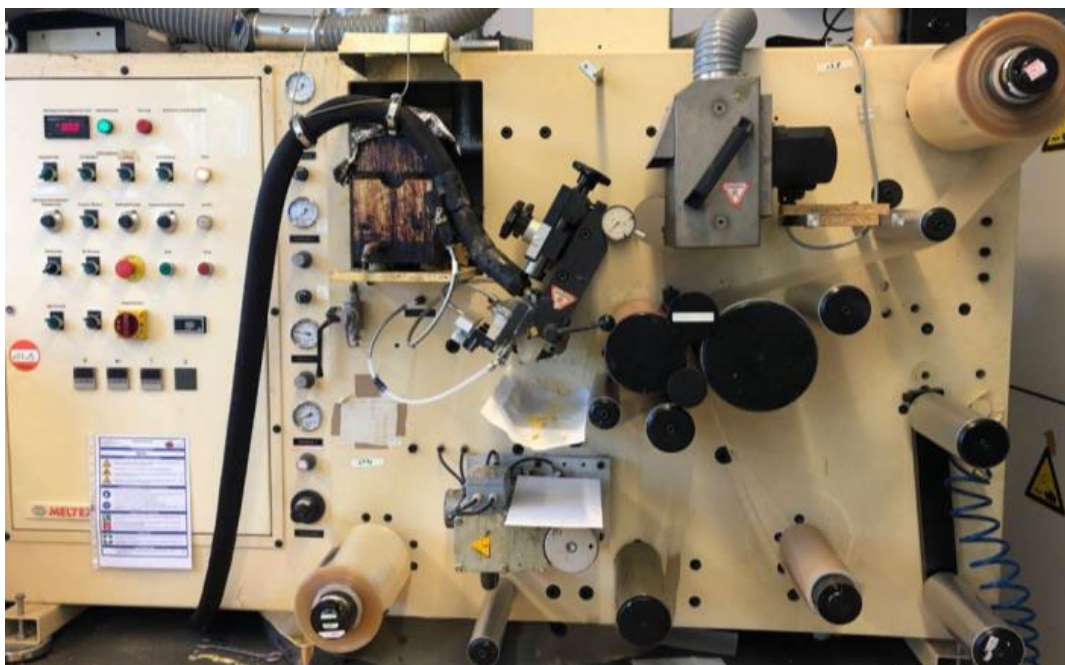


Abbildung 4 Anlage zur Hotmelt-Kaschierung (© Hochschule München)

5. Weiterverarbeitung

5.1 Thermoformen

Im Rahmen des Projektes PLA4MAP wurden Schalen mit den Maßen LxBxH: 10,3 cm x 8,6 cm x 1,2 cm mit den folgenden Grundeinstellungen thermogeformt (KST-S, Uhlmann Pac-Systeme, Laupheim, Deutschland):

- Temperatur: 70°C
- Heizzeit: 12 s
- Druck heizen: 1 ba
- Formzeit: 5 s

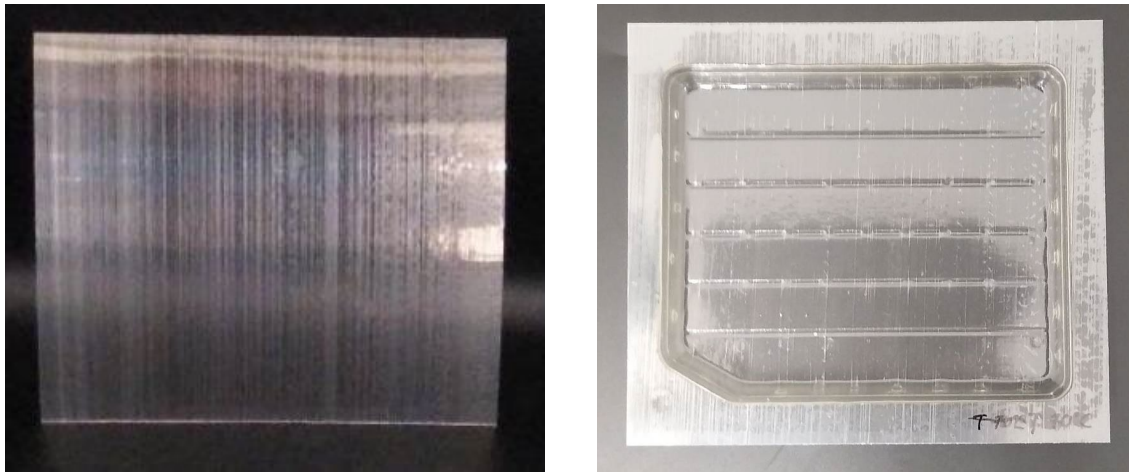


Abbildung 5 PLA4MAP Mehrschichtverbundfolie (links) und daraus hergestellte thermogeformte Schale (rechts) (Hochschule Albstadt-Sigmaringen, 2022).

Des Weiteren wurde die Thermoformbarkeit der biobasierten Mehrschichtverbundfolie anhand folgender Temperaturen und Heizzeiten bewertet (**Tabelle 3**).

Tabelle 3 Getestete Temperatur-Heizzeit Einstellungen zum Thermoformen der Mehrschichtverbundfolie (+ Verbund lässt sich Thermoformen, - Verbund lässt sich nicht (vollständig) Thermoformen)

Temperatur [°C] Heizzeit [s]	60	70	80	90	100	110
12	-	+				
10	-	+				
8	-	+				
6	-	-	+			
4	-	-	+	+		
3	-	-	-	+	+	
2	-	-	-	-	+	+
1	-	-	-	-	-	-

Der Verbund lässt sich bei entsprechenden Heizzeiten (2 bis 12 s) im Bereich von 70-110°C Thermoformen. Es ist ggf. zu beachten, dass die Einstellungen unserer Laboranlage nicht 1 zu 1 auf die industrielle Anwendung übertragbar sind.

Für die Anwendung im industriellen Maßstab sollten Temperaturen von mindestens 90°C verwendet werden. Das Vorwärmen der Folie auf industriellen Anlagen ist entscheidend, da die Heizzeit in Industrieanlagen sonst nicht ausreichend sein wird, um das Wachs zu erwärmen. Durch Vorwärmen des Verbunds und Erhöhung der Temperatur kann die Heizzeit noch weiter reduziert werden. Bei 110°C und einer Sekunde Heizzeit wurde die Folien zur Schale tiefgezogen. Die Wachsicht ist aber nicht aufgeschmolzen.



5.2 Siegeln

Der biobasierte Mehrschichtverbund besitzt zur Produktinnenseite eine siegelfähige Schicht aus PLA. Diese kann zu einer Deckelfolie aus PLA gesiegelt werden. Die Deckelfolie, welche beim PLA4MAP-Verpackungskonzept verwendet wurde, ist die NATIVA NZSS von Taghleef Industries (Holzhausen an der Haide, Deutschland). Die Mehrschichtverbunddeckelfolie weist als Kernstück eine PLA Schicht und heißsiegelfähige PLA Schicht auf. Zudem basiert der Verbundaufbau auf einer Aluminiumschicht und Metalaufnahmeschicht. Hinweis: Es wurde der Deckelfolientype aus einer Metallisierung mit Aluminium verwendet. Es sind aber ebenfalls transparente Varianten mit SiO_x möglich, siehe Aufbau Deckelfolie (Kapitel 2.1 Aufbau)

Die entwickelte Schale kann mit der Deckelfolie bei einer Siegeltemperatur von 100°C und einer Siegelzeit von 2,5 s gesiegelt werden. Unter Anwendung dieser Siegelparameter wurden folgende Siegelnahtfestigkeiten bei einer längs bzw. quer Siegelung von PLA-Folien (PLA LX 175) und NZSS bei 100°C bzw. 105°C gemessen, siehe **Tabelle 4**. Die Ergebnisse der Siegeleigenschaften werden für die PLA-Cast Folie dargestellt (Foliendicke ~180 µm), welche repräsentativ für die PLA4MAP Verbundfolie als Anhaltspunkt dient, da die Siegelfläche und die Materialität gleich sind. Siegelversuche mit der PLA4MAP Verbundfolie sind aufgrund der Foliendicke und der Versuchsdurchführung schwierig.

Tabelle 4 Siegeleigenschaften der PLA-Cast Folie (180 µm) mit Deckelfolie NZSS gemessen nach DIN 55529

Muster	Mittlere Kraft F [N / 15 mm]	Maximale Kraft F [N / 15 mm]	Trennbild
PLA LX 175 + NZSS 100 °C quer	1,70 ± 0,28	4,42 ± 0,24	bei allen Proben stückartige Trennung; Trennung der Naht zwischen den Heißsiegelschichten
PLA LX 175 + NZSS 100 °C längs	1,03 ± 0,49	3,16 ± 0,83	Trennung der Naht zwischen den Heißsiegelschichten
PLA LX 175 + NZSS 105 °C quer	1,29 ± 0,26	3,60 ± 0,32	bei Probe 1 Riss an der Naht, sonst Trennung der Naht zwischen den Heißsiegelschichten; bei allen Proben stückartige Trennung
PLA LX 175 + NZSS 105 °C längs	1,60 ± 0,28	3,46 ± 0,81	bei Probe 7 Riss an der Naht, sonst Trennung der Naht zwischen den Heißsiegelschichten

Die gemessenen Siegelnahtfestigkeiten liegen im Vergleich zu typischen Richtwerten (VDMA8748) im Bereich von orientierten Polypropylenfolien (oPP Packstoffe: > 1,5 N/15mm). Da es sich bei der Deckelfolie um ein oPLA handelt und sowohl oPP als auch oPLA Deckelfolien über eine separate, co-extrudierte Siegelschicht verfügen, sind die Werte erwartungsgemäß. Sollten höhere Siegelnahtfestigkeiten notwendig sein, können vergleichbare PLA-Folien mit entsprechend modifizierten Siegelschichten verwendet werden, um die Werte zielgerichtet zu adjustieren.

6. Eigenschaften der Folie und thermogeformten Schale des Mehrschichtverbundes

Neben den gebündelten Verpackungsrelevanten Eigenschaften, die im Anhang in der Materialspezifikation auf Seite 27 zu finden sind, soll in diesem Kapitel auf die Gaspermeation und die gemessenen Schichtdicken eingegangen werden, da diese entscheidend ist für die Funktion als MAP-Verpackung.

6.1 Schichtaufbau

Die mikroskopische Querschnittaufnahme zeigt den Schichtaufbau und Bemaßung der PLA4MAP Mehrschichtverbundfolie (**Abbildung 6**).

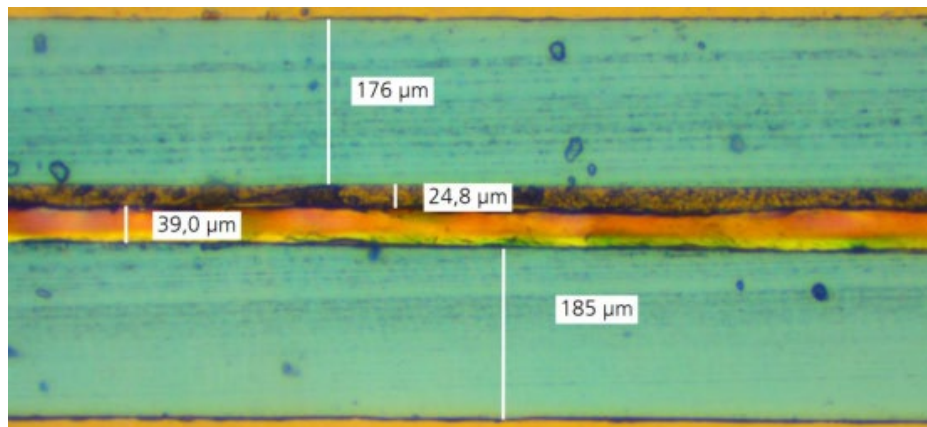


Abbildung 6 Mikroskopischer Querschnitt der PLA4MAP Folie mit Bemaßung der einzelnen Schichten (Fraunhofer IVV)

6.2 Gaspermeation

Bei Standard-Messbedingungen, wurden für den PLA4MAP Mehrschichtverbundaufbau folgende Permeationsergebnisse erhalten:

Tabelle 5 Sauerstoff-, Kohlenstoffdioxid- und Wasserdampfpermeation der PLA4MAP Mehrschichtverbundfolie

	Sauerstoff-permeabilität (23°C, 50% r.F., DIN 53380-3) cm ³ /(m ² ·d·bar)	Kohlenstoffdioxid-permeabilität (23°C, 0% r.F, DIN 53380-2) cm ³ /(m ² ·d·bar)	Wasserdampf-durchlässigkeit (elektrolyt.) (23°C, 85% r.F., DIN 53122-1) g/(m ² ·d)
Einzelwerte Verbundfolie	6,21 / 6,45	1,65 / 1,71	5,00 / 5,02

Durch den Verbundaufbau konnte die Sperrwirkung gegenüber Gasen im Vergleich zu reinem PLA sichtbar verbessert werden. Für eine PLA-Folie mit vergleichbarer Schichtdicke (~400 µm) liegt die Sauerstoffpermeabilität bei ~44 cm³/(m²·d·bar) und die Wasserdampfdurchlässigkeit bei ~9 g/(m²·d).

Tabelle 6 Sauerstoff- und Wasserdampfpermeationswerte der thermogeformten Mehrschichtverbundfolie und Packungsmessung der thermogeformten Mehrschichtverbundfolie die mit der Deckelfolie zugesiegelt wurde

	Sauerstoffpermeabilität (23°C, 50% r.F., DIN 53380-3) cm ³ /(Packung·d·bar)	Wasserdampfdurchlässigkeit (23°C, 85% → 0% r.F, DIN EN ISO 15106-3) g/(Packung·d)
Einzelwerte Schale	0,105 / 0,107	0,07 / 0,19 / 1,70 / 1,65
Einzelwerte Schale + Deckelfolie (boPLAmet, NZSS)	0,448 / 0,451	0,144 / 0,129 / 0,128 / 0,129

7. Einsatzmöglichkeiten/Anwendungsbeispiele

7.1 Einsatzmöglichkeiten

Das Marktpotenzial für MAP-Verpackungen und deren Einsatz bezieht sich nicht nur auf Wurstaufschnitt- und Fleischverpackungen. Die barrierefunktionalisierten Verpackung wie die MAP-Verpackungen können für verschiedene Produktkategorien verwendet werden:

- Fisch- und Meerestiere-Verpackungen (Seafood)
- Zubereitete Speisen für den sofortigen Verzehr (Antipasti-Gerichte, Snacks, etc.)
- Wurstwaren wie Schnittwurst, Fleisch-Aufschnitt
- Käse-Portionspackungen
- Vegetarische / vegane Fleisch-/Käse- Ersatzprodukte
- Frische Teigwaren

7.2 Anwendungsbeispiele

Die Anwendbarkeit des entwickelten Verpackungskonzeptes wurde in Lagertests mit Frischfleisch (Putengeschnetzeltem, MHD 9 Tage) und Rohwurst (Chorizo Salami, MHD 77 Tage) getestet und bestätigt. Die Lebensmittel wurden unter einer Cleanbench in das neue Verpackungskonzept „PLA4MAP“ (Schalen mit den Maßen LxBxH: 10,3 cm x 8,6 cm x 1,2 cm, thermogeformt nach den Grundeinstellungen siehe Kapitel 5) umgepackt und unter Schutzgasatmosphäre (70% N₂, 30% CO₂) mit einer selbstklebenden, impermeablen Aluminiumfolie verschlossen. Die Benchmarks („Original“) und umgepackten Produkte („PLA4MAP“) wurden parallel bei 3°C eingelagert und in Doppelansätzen in regelmäßigen Abständen auf ihre Gesamtkeimzahl nach DIN EN ISO 4833-2 (unter Berücksichtigung von DIN EN ISO 6887-1, 6887-2 und 11133) sowie sensorisch auf Erscheinungsbild, Konsistenz/Gefüge, Geruch und auffällige Abweichungen untersucht. Desweiteren wurde die Gaszusammensetzung (Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidgehalt) innerhalb der Packung, sog. Kopfraummessung, in dem PLA4MAP Verpackungskonzept und dem Original-Benchmark Verpackungskonzept in regelmäßigen Abständen getestet. Die Ergebnisse der mikrobiologischen und sensorischen Tests zeigten keine Unterschiede zwischen den Lebensmitteln, welche in der PLA4MAP Mehrschichtverbund-Schale oder in der Original Benchmark Verpackung gelagert wurden. Die Gasmessungen innerhalb der Packungen zeigten, dass im Kopfraum der PLA4MAP Verpackung die O₂-Konzentration relativ konstant gehalten werden konnte. Bei längerer Lagerdauer (bei der Chorizo Salami) zeigte sich, dass die CO₂-Konzentration in den Lagertests leicht abnahm im Vergleich zur Original-Benchmark Verpackung, welche eine konstante CO₂-Kopfraumkonzentration zeigte. Aufgrund des Laborcharakters dieser Lagertests können keine abschließenden Schlussfolgerungen gezogen werden.

8. Schlussfolgerung und Ausblick

Innerhalb des Projektes PLA4MAP wurde die biobasierte Mehrschichtverbundfolie entwickelt, weiterverarbeitet und ausgiebig getestet. Die PLA4MAP Mehrschichtverbundfolie konnte dabei im Pilotmaßstab hergestellt werden. Für eine Weiterentwicklung zum Industriemaßstab sind ggf. Anpassungen und Optimierungen notwendig. Weiterhin kann, je nach Anforderungen des Lebensmittels (Kopfraumzusammensetzung, Temperatur, Lagerdauer etc.), das Verpackungskonzept optimiert werden. Beispielsweise indem die einzelnen Schichten auf die relativen Feuchten im Packgut und in den Umgebungsbedingungen abgestimmt werden. Dadurch kann ggf. Material eingespart werden. Das PLA4MAP Verpackungskonzept sollte letztendlich in realen, industriellen Abpack- und Lagerversuche mit dem Ziel-Anwendungsprodukt evaluiert werden. Die Versuche innerhalb des Projektes PLA4MAP deuten darauf hin, dass das PLA4MAP Verpackungskonzept für sensible Lebensmittel geeignet ist und somit als Alternative zu petrochemischen Mehrschichtverbund-Verpackungen dienen kann. Das PLA4MAP Verpackungskonzept kann einen Beitrag dazu leisten biobasierte Verpackungen weiter zu etablieren und zu den Zielen der Europäischen Kommission wie der Verringerung der Abhängigkeit fossiler Rohstoffe und einer Reduktion von CO₂ Emissionen beitragen.

Informationen zu den Kosten und zur Recyclingfähigkeit des Mehrschichtverbundes werden ausführlich im Business Case, der ebenfalls im Rahmen des Projektes PLA4MAP entstanden ist, aufgeführt und verglichen. Das Anwenderhandbuch als auch der Business Case können nach Fertigstellung bei der Hochschule Albstadt-Sigmaringen angefragt werden (reichert@hs-albsig.de).

Schlussendlich ist eine kontinuierliche Optimierung von Verpackungskonzepten notwendig, um die Nachhaltigkeit im Verpackungsbereich weiter voranzutreiben und der Vision einer gemeinschaftlichen, nachhaltigeren kreislauforientierten Bioökonomie weiter zu verfolgen.

9. Autoren

Dieses Anwenderhandbuch wurde von folgenden Personen geplant, erstellt, formatiert und überprüft:

Hochschule Albstadt-Sigmaringen, Sustainable Packaging Institute SPI

Katharina Miller, Isabelle Sauter, Manuel Hogg, Ute Specker, Dr. Corina Reichert, Prof. Dr. Markus Schmid

Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV - Fraunhofer IVV

Dr. Kerstin Müller, Carina Stärker, Dr. Frank Welle, Benedikt Hanschmann, Dr. Cornelia Stramm

Input zur Nachhaltigkeitseinschätzung wurde geliefert durch das **Institut für Energie- und Umweltforschung, ifeu**

Tamara Ettinger, Andreas Detzel

Anhang - Materialspezifikation

Tabelle 7 Spezifikation der PLA4MAP Mehrschichtverbundfolie

	Parameter	Prüfmethode	Nominalwert	Toleranz	Einheit
Materialaufbau (Dicken)	PLA		180	± 10	µm
	Wachs/Hotmelt		50	± 10	µm
	Sojaprotein-konzentrat		30	± 5	µm
	PLA		180	± 10	µm
Allgemeine Angaben	Gesamtdicke	ISO 4593	420	± 35	µm
	Flächengewicht		565,08	± 7,25 (SD)	g/m ²
Farbe	L*		93,44	0,71 (SD)	
	a*		-0,51	0,01 (SD)	
	b*		10,22	0,27 (SD)	
Mechanische Eigenschaften	Temperatur Thermoformen	-	70-110		°C
	Temperatur Siegeln	-	100		°C
	Siegelnahtfestigkeit längs (max.)	DIN 55529	3,2	± 0,8	N/15 mm
	Siegelnahtfestigkeit quer (max.)	DIN 55529	4,4	± 0,2	N/15 mm
	Mittlere Siegelnahtfestigkeit längs	DIN 55529	1,0	± 0,5	N/15 mm
	Mittlere Siegelnahtfestigkeit quer	DIN 55529	1,7	± 0,3	N/15 mm
	Reißdehnung längs	DIN 527-3	6	± 2	%
	Reißdehnung quer	DIN 527-3	4	± 1	%
	Zugfestigkeit längs	DIN 527-3	52	± 2	MPa
	Zugfestigkeit quer	DIN 527-3	50	± 1	MPa
Durchlässigkeit	Sauerstoff-durchlässigkeit	DIN 53380-3 23 °C, 50% r.F	6,3		g/(m ² ·d·bar)
	Wasserdampf-durchlässigkeit	DIN 53122-1 23 °C, 85 → 0% r.F.	5		g/(m ² ·d)
	Kohlenstoffdioxid-durchlässigkeit	DIN 53380-2 23 °C, 0% r.F	1,7		g/(m ² ·d·bar)
	Lichtdurchlässigkeit	> 500 nm	> 90		%
Lagerbedingungen	Temperatur	-	< 30		°C
	Luftfeuchtigkeit	-	< 80		%

Referenzen

Titelbild: Stock-Foto ID: 1219457050; Lizenz wurde erworben;
<https://www.shutterstock.com/de/image-photo/two-overlapping-transparent-trays-presliced-salami-1219457050?consentChanged=true>;

Badr, K. R., Ahmed, Z. S., & ElGamal, M. S. 2014. Evaluation of the Antimicrobial Action of Whey Protein Edible Films Incorporated with Cinnamon, Cumin and Thyme Against Spoilage Flora of Fresh Beef. *International Journal of Agricultural Research*, 9(5), 242–250. <https://doi.org/10.3923/ijar.2014.242.250>

Calva-Estrada, S. J., Jiménez-Fernández, M., & Lugo-Cervantes, E. 2019. Protein-Based Films: Advances in the Development of Biomaterials Applicable to Food Packaging. *Food Engineering Reviews*, 11(2), 78–92. <https://doi.org/10.1007/s12393-019-09189-w>

Detzel A., Bodrogi, F., Kauertz, B., Bick, C., Welle, F., Schmid, M., Schmitz, K., Müller, K., Käb, H.: Biobasierte Kunststoffe als Verpackung von Lebensmitteln, BMEL, FNR. Endbericht. 2018. S. 1-122.

Europäische Kommission, 2018, Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions, A european strategy for plastics in a circular economy. Brussels, 16.01.2018, [https://www.europarl.europa.eu/RegData/docs_autres_institutions/commission_europeenne/com/2018/0028/COM_COM\(2018\)0028_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/docs_autres_institutions/commission_europeenne/com/2018/0028/COM_COM(2018)0028_EN.pdf)

Farah, S., Anderson, D.G., Langer, R. 2016. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 367-392. <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>

Gopalakrishnan, S., Xu, J., Zhong, F., & Rotello, V. M. 2021. Strategies for Fabricating Protein Films for Biomaterials Applications. *Advanced Sustainable Systems*, 5(1). <https://doi.org/10.1002/advs.202000167>

Kodal Coşkun, B., Çalikoğlu, E., Karagöz Emiroğlu, Z., & Candoğan, K. 2014. Antioxidant Active Packaging with Soy Edible Films and Oregano or Thyme Essential Oils for Oxidative Stability of Ground Beef Patties. *Journal of Food Quality*, 37(3), 203–212. <https://doi.org/10.1111/jfq.12089>

Koinig, Gerald; Rutrecht, Bettina; Vollprecht, Daniel 2021: Recycling von Multilayerfolien. In: *Österr Wasser- und Abfallw.* DOI: 10.1007/s00506-021-00813-w.

Lee, Dong Sun; Yam, Kit L.; Piergiovanni, Luciano 2008: *Food packaging science and technology*. Boca Raton, Fla.: CRC Press.

Schmid, M., Zillinger, W., Müller, K., Sänglerlaub, S. 2015. Permeation of water vapour, nitrogen, oxygen and carbon dioxide through whey protein isolate based films and coatings – Permselectivity and activation energy. *Food Packaging and Shelf Life*, 6, 21-29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2015.08.002>.

Schutte, L. 1977. Technische Probleme und Lösungen bei der Gewinnung von Sojaproteinen. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 79(6), 230–234. <https://doi.org/10.1002/lipi.19770790602>

Thaker, M., Hanjabam, M. D., Gudipati, V., & Kannuchamy, N. 2017. Protective Effect of Fish

Thaker, M., Hanjabam, M. D., Gudipati, V., & Kannuchamy, N. 2017. Protective Effect of Fish Gelatin-Based Natural Antimicrobial Coatings on Quality of Indian Salmon Fillets during Refrigerated Storage. *Journal of Food Process Engineering*, 40(1), e12270. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12270>

Türk, O. Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe: Grundlagen - Werkstoffe - Anwendungen ; mit 128 Tabellen. 2014. Springer eBook Collection Life Science and Basic Disciplines. Springer Vieweg. <https://doi.org/10.1007/978-3-8348-2199-7>