

Plasmatechnologie – Neue Wege zur Entkeimung von Packstoffmaterialien

Peter Muranyi*, Horst-Christian Langowski und
Joachim Wunderlich

Der Einsatz von Gasplasmen ist eine innovative Technologie für die nichtthermische Entkeimung bzw. Sterilisation von Packstoffen. Unter Ausnutzung spezifischer Wirkmechanismen wie UV-Strahlung, Radikalchemie und Ionenbeschuss können Oberflächen effizient entkeimt und von Biomolekülen wie z. B. Pyrogenen befreit werden. Aufgrund der moderaten Temperaturen sind Gasplasmen besonders für die Behandlung von thermolabilen Materialien wie Kunststoffen geeignet. Die hohe Leistungsfähigkeit bei Behandlungszeiten im Sekundenbereich und die Vielseitigkeit der Plasmatechnik ermöglichen diverse Applikationen in der Verpackungstechnik.

1 Einleitung

Die Verpackung hat im Lebensmittel-, pharmazeutischen und medizinischen Bereich einen großen Stellenwert, da sie chemische, physikalische und biologische Wechselwirkungen zwischen Umwelt und Füllgut unterbindet und auf diese Weise einen hohen Qualitäts- und Sicherheitsstandard über einen längeren Zeitraum gewährleistet. Um Produkte mit möglichst hoher mikrobiologischer Stabilität zu erzeugen, werden heutzutage die Packstoffe vor dem Befüllen einem Entkeimungsprozess unterzogen. Die Anforderungen bzgl. der notwendigen Keimreduktion richten sich dabei im Wesentlichen nach den Produkteigenschaften (z. B. pH-Wert, Wasseraktivität), der Produktvorbehandlung (z. B. Pasteurisation oder UHT-Erhitzung) und der angestrebten Mindesthaltbarkeit [1].

In der Lebensmittelindustrie existieren unterschiedlichste Maschinenkonzepte für hygienische, also keimarme bzw. keimfreie Abfüllprozesse. Eine Kategorisierung für hygienische Abfüllmaschinen und deren typische Anwendungsfelder wurde vom Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbauer (VDMA) herausgegeben [2]. Allgemein kann zwischen einer Teilentkeimung bzw. Keimreduktion und einer vollständigen Sterilisation, der Aseptik, unterschieden werden. Im Bereich der Teilentkeimung der Packstoffe, die lediglich zu einer verlängerten Haltbarkeit des Produktes führt,

gibt es keine Anforderungen bzgl. Testkeimen und Reduktionsraten. Angewendet werden dabei sowohl unterschiedlichste chemische Verfahren (z. B. Wasserstoffperoxid, Peressigsäure) als auch physikalische Methoden wie Strahlung (z. B. UV-Strahlung) oder Hitze (z. B. Heißluft), oft in Kombinationen.

Die Aseptik hingegen setzt eine vollständige Entkeimung (Sterilisation) der Packstoffe voraus, in die sterile Produkte gefüllt werden, die auch ohne Kühlung über einen längeren Zeitraum mikrobiologisch stabil sein sollen (z. B. H-Milch). Hier existieren Richtlinien bzgl. Testkeimen und Reduktionsraten [3], die in manchen Ländern gesetzlich geregelt sind, wie etwa die Forderungen der amerikanischen Behörde FDA (Food and Drug Administration) nach kommerzieller Sterilität [4].

Im Lebensmittelbereich hat sich im Wesentlichen die Wasserstoffperoxid-Technologie für die Aseptik etabliert, es werden aber auch Verfahren basierend z. B. auf Peressigsäure oder Sattedampf angewendet [5]. Im pharmazeutischen und medizinischen Bereich werden ähnliche Anforderungen an die Verpackung gestellt, die von einer Sterilisation bis zur Depyrogenisierung reichen. Hier haben sich hauptsächlich drei Verfahren für die Sterilisation etabliert: Hitze (trocken oder feucht), Begasung mit Ethylenoxid (ist in Krankenhäusern auf dem Rückzug bzw. bereits verboten) und Behandlung mit ionisierender Strahlung [6].

Um Produkte mit möglichst hoher mikrobiologischer Stabilität zu erzeugen, werden heutzutage die Packstoffe vor dem Befüllen einem Entkeimungsprozess unterzogen.

Die wachsende Bedeutung thermolabiler Kunststoffe wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polystyrol (PS) als Verpackungsmaterialien setzt den Einsatz nichtthermischer Verfahren oder Technologien mit moderater Temperatur voraus, um die strukturelle Integrität und Funktionalität des Materials zu erhalten. In der Praxis werden dazu chemische Verfahren eingesetzt, z. B. Wasserstoffperoxid im Lebensmittelbereich oder Ethylenoxid im Medizinbereich. Problematisch sind neben dem toxischen Potenzial der Agenzien mögliche Rückstände, die in den Packstoff migrieren können und nachträglich die Qualität oder die Sicherheit des Produktes gefährden (Rückstandsproblematik). Des Weiteren sind Aspekte wie aufwändige Prozesstechnik, Wirkungsparameter oder Einhaltung von Arbeitsplatzkonzentrationen zu berücksichtigen, die den Einsatz chemischer Verfahren wenig attraktiv machen.

Eine andere Technologie, die für thermolabile Polymere in Frage kommt, ist die Sterilisation mit ionisierender Strahlung, z. B. Elektronenstrahlen oder γ -Strahlen. Als nachteilig erweist sich hier sowohl der hohe Kostenfaktor der Quellen als auch eine mögliche Veränderung der Polymerstruktur bei hohen Behandlungsdosen [7].

Die genannten Argumente stellen nur eine Auswahl der Gründe dar, warum eine neue Methode für die Entkeimung bzw. Sterilisation von Packstoffen wünschenswert ist. Die innovative Plasmatechnologie bietet eine mögliche Alternative für eine effiziente Oberflächenentkeimung thermolabiler Packstoffe unter gleichzeitigem Erhalt der technologischen Eigenschaften des Materials.

2 Grundlagen und Kenntnisstand

2.1 Plasmatechnologie

Seit Jahrzehnten werden technische Gasplasmen für die industrielle Modifikation von Oberflächen eingesetzt, z. B. bei der Beschichtung, Feinstreinigung oder Strukturierung von Oberflächen. Auch das scheinbar relativ junge Forschungsgebiet der Plasmasterilisation hatte seine Anfänge bereits in den 1960er Jahren, wie das Patent von Menashi belegt [8].

Plasmen sind Gase mit einem gewissen Anteil an freien Ladungsträgern, Elektronen und Ionen, die bei entsprechender Energiezufuhr aufgrund von Stoßprozessen entstehen. Grundlegende Reaktionen sind die Dissoziation und Ionisation von Atomen und Molekülen. Da der Ausgangspunkt eines Plasmas immer die Gasphase ist, spricht man auch vom

vierten Aggregatzustand der Materie. Der erforderliche Energieeintrag kann über thermische Ionisierung (z. B. Flamme, Glühdraht), adiabate Kompression oder ionisierende Strahlung (z. B. Elektronenstrahlen) erfolgen. Für die Erzeugung technischer Plasmen nutzt man den Umstand, dass aufgrund kosmischer oder radioaktiver Strahlung in jedem Gasvolumen ein gewisser Anteil der Atome und Moleküle in ionisierter Form vorliegt. Durch das Anlegen elektrischer oder elektromagnetischer Felder erfahren die geladenen Teilchen (Elektronen, Ionen) eine Beschleunigung, es kommt zu Stößen zwischen den Teilchen und dies bildet die Grundlage für die Generierung technischer Plasmen [9].

Aufgrund ihrer geringen Masse im Vergleich zu den Atomen, Molekülen und Ionen (Schwertteilchen) erlangen Elektronen im Anregungsfeld hohe kinetische Energien. Bei einer Kollision zwischen Elektron und Schwer teilchen können in Abhängigkeit der übertragenen Energie unterschiedliche Reaktionen ablaufen. Bei der Stoßionisation verliert das einfallende Elektron mehrere Elektronenvolt (eV) an kinetischer Energie, überträgt sie auf das Atom, und dies hat zur Folge, dass ein gebundenes Elektron aus der Hülle herausgeschlagen und so ein weiteres freies Elektron erzeugt wird. Der Vorgang der Stoßionisation bedingt eine lawinenartige Freisetzung von Elektronen und ist somit Prozess erhaltend. Eine Dissoziation von Molekülen führt zur Bildung chemisch reaktiver Radikale, die unter anderem beim Plasmaätzen angewendet werden. Charakteristische Eigenschaft der Gasplasmen ist ihr Leuchten (s. Abb. 1). Diese Erscheinung ist auf die Abgabe von Strahlung angeregter Atome bzw. Moleküle zurückzuführen, deren Elektronen in einen niedrigeren Energiezustand übergehen. Dabei handelt es



Abbildung 1. Charakteristisches Leuchten eines Argon-Plasmas. Dieses Phänomen beruht auf der Abgabe von Energie in Form von Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge, die bei der spontanen Emission angeregter Atome und Moleküle freigesetzt wird.

Die innovative Plasmatechnologie bietet eine mögliche Alternative für eine effiziente Oberflächenentkeimung thermolabiler Packstoffe unter gleichzeitigem Erhalt der technologischen Eigenschaften des Materials.

sich gemäß der Energiedifferenz der beteiligten Energieniveaus um elektromagnetische Strahlung verschiedener Wellenlänge wie ultraviolettes, sichtbares oder Infrarot-Licht.

2.2 Atmosphärendruck- und Niederdruckplasma

Die Stoßprozesse zwischen Elektronen und Schwerteilchen und die daraus resultierenden Reaktionsprodukte werden von der Anzahl der Teilchen im Gasvolumen bestimmt und sind somit druckabhängig. Daraus resultiert auch die Klassifizierung in Atmosphärendruck- und Niederdruckplasma. Moisan et. al. haben gezeigt, dass auch die Temperatur des Plasmas mit dem Druck und der eingekoppelten Leistung steigt [10]. Da ein Plasma aus den drei individuellen Teilsystemen Elektronen-, Ionen- und Neutralgas besteht, stellt die Temperatur eine komplexe Größe dar. Unterscheiden lassen sich Elektronen-, Ionen- und Neutralteilchentemperatur, die in Mischungen nicht notwendigerweise gleich sein müssen. Elektronen besitzen mit $m_e = 1/1860$ u (atomare Masseneinheit $u \sim 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg) nur etwa 0,01 % der Masse der Atome und Moleküle. Dies hat zur Folge, dass sie in elektrischen Anregungsfeldern eine stärkere Beschleunigung erfahren und damit eine um mehrere eV höhere kinetische Energie erreichen als die trägeren Schwerteilchen. Daraus resultiert eine Energieverteilung unter den Elektronen, die sehr viel höheren Temperaturen entspricht als die Temperatur der Atome und Moleküle, wenn man bedenkt, dass die kinetische Energie 1 eV etwa 11 600 K entspricht [11]. In der Physik wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Teilchengeschwindigkeiten in einem idealen Gas durch die Maxwell-Boltzmann- oder auch Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung beschrieben [11]:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (1)$$

Aufgrund ihrer geringen Masse haben die Elektronen keinen direkten Anteil an der spürbaren Gastemperatur, die von der Energie der Schwerteilchen (Atome, Moleküle, Ionen) abhängig ist. Den Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und Temperatur gibt Gl. (2) an [11]:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3kT}{2} \quad (2)$$

Daraus wird ersichtlich, dass mit zunehmender kinetischer Energie der Teilchen auch die Temperatur der Teilchen steigt. Der Betrag der erreichbaren kinetischen Energie wird be-

stimmt von der freien Weglänge der Teilchen bis zur Kollision und ist druckabhängig. Für ein ideales Gas lässt sich die mittlere freie Weglänge, ohne Wechselwirkung der Teilchen, mit Gl. (3) berechnen [11]:

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} \quad (3)$$

Plasmen heizen sich also spürbar auf, wenn bei Zusammenstößen Energie von den Elektronen auf die Schwerteilchen übertragen wird.

Atmosphärendruckplasmen werden bei Umgebungsdruck (1 bar) erzeugt. Unter diesen Bedingungen liegt eine Vielzahl von Gaspartikeln vor, die freie Weglänge der Elektronen ist gering, und es kommt zu häufigen Zusammenstößen mit den Schwerteilchen. Dies bedingt einen effizienten Energieaustausch zwischen Elektronen und Schwerteilchen und ein Angleichen von deren mittleren kinetischen Energien bzw. Temperaturen innerhalb kürzester Zeit (Thermalisierungszeit etwa 300 ns). In der Realität bedeutet das, dass Atmosphärendruckplasmen im Gleichgewicht Temperaturen von einigen 1000 K bis mehreren 10 000 K erreichen können. Für die Erzeugung eines Plasmas mit Raumtemperatur bei Normaldruck müssen solche Systeme gepulst werden bzw. geringe Abmessungen besitzen, um das thermische Gleichgewicht zu verhindern. In der Praxis stellt der Einsatz bei Umgebungsdruck sicherlich einen Vorteil dar, weil kostenintensive Vakuum- oder Schleusentechnik nicht erforderlich ist. Allerdings eignen sich die meisten Systeme nur für die Behandlung flacher Substrate wie z. B. Folien.

Das Prinzip bei den Niederdruckplasmen hingegen ist das Absenken des Gesamtdrucks ($10^{-2} - 10^2$ mbar), wodurch nur wenige Gaspartikel für Stoßprozesse zur Verfügung stehen. Dies ermöglicht eine Beschleunigung der Elektronen auf hohe kinetische Energien, aber nur seltene Kollisionen mit Schwerteilchen. Daraus resultieren thermisch energiearme Schwerteilchen und im Mittel höhere kinetische Energien der Elektronen, die aber aufgrund ihrer geringen Masse nicht zur spürbaren Gastemperatur beitragen. Niederdruckplasmen zählen daher zu den kalten Plasmen und eignen sich für die Behandlung dreidimensionaler Geometrien wie Flaschen oder Becher. Voraussetzung für die Erzeugung von Niederdruckplasmen ist Vakuumtechnik.

2.3 Wirkmechanismen

Die Wirkmechanismen in einem Plasma sind vielseitig und ermöglichen dadurch die unter-

Niederdruckplasmen zählen daher zu den kalten Plasmen und eignen sich für die Behandlung dreidimensionaler Geometrien wie Flaschen oder Becher.

Ein Vorteil des Plasmas gegenüber einem herkömmlichen UV-Strahler ist seine gasförmige Zustandsform, die auch eine Entkeimung schwer zugänglicher Spalten oder Vertiefungen erlaubt, solange das Plasma einzudringen vermag.

schiedlichsten technologischen Anwendungen. Dazu gehören im wesentlichen UV-Strahlung, chemisch reaktive Spezies, Teilchenbeschuss mit Elektronen bzw. Ionen und lokale Dissipationswärme. Die Eindringtiefe der genannten Mechanismen ist allerdings begrenzt, so dass es sich bei der Plasmatechnologie um ein Oberflächenverfahren handelt.

Jeder der genannten Mechanismen für sich betrachtet hat das Potenzial, Mikroorganismen zu inaktivieren. In einem Plasma wirken aber alle Mechanismen gleichzeitig und erlauben eine schnelle und effiziente Entkeimung durch mögliche synergistische Effekte. Im Bereich der Entkeimung von Oberflächen beruht der Hauptanteil der Wirkung sicherlich auf UV-Strahlung und der Erosion von Oberflächen mit chemischen Radikalen. Entscheidend für eine effiziente Behandlung ist die Homogenität der Teilchenflüsse auf den Oberflächen. Ein Vorteil des Plasmas gegenüber einem herkömmlichen UV-Strahler ist seine gasförmige Zustandsform, die auch eine Entkeimung schwer zugänglicher Spalten oder Vertiefungen erlaubt (z. B. Schraubverschlüsse, Kanülen), solange das Plasma einzudringen vermag. Die UV-Strahlung ent-

steht durch die Stoßprozesse im gesamten Gasvolumen (diffuse Strahlung), wodurch UV-typische Schatteneffekte etwa durch Staubpartikel minimiert werden können.

Synergie zeigt sich durch die kombinierte Wirkung von Strahlung und Radikalchemie, die eine Inaktivierung von Keimanhäufungen (Agglomerate) durch Degradation der Zellbestandteile (Plasmaätzen) bei gleichzeitiger UV-Wirkung ermöglicht. Eine Vereinzelung der genannten Wirkmechanismen für diagnostische Zwecke mit separater Wirkungsbetrachtung ist mit Ausnahme der UV-Strahlung sehr aufwändig und ist Gegenstand aktueller Forschungen (EU-Projekt BIODECON – Decontamination of biological systems using plasma discharges, KZ 012569). Dies ist ein wichtiger Schritt für das Verständnis der Plasmawirkung und weitere Optimierungsprozesse.

Forschungsarbeiten haben gezeigt, dass die bakterizide Wirkung eines Plasmas auf unterschiedlichste zelluläre Veränderungen zurückzuführen ist [12 – 16]. Stand des Wissens ist die Wirkung von UV-Strahlung auf das mikrobielle Erbgut, die DNA. In Abhängigkeit von der Dosis treten DNA-Schäden wie Strangbrüche, Mutationen oder Strukturveränderungen auf, die eine Replikation der Zelle verhindern [17]. Solche Schäden konnten am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV) mit molekularbiologischen Methoden an Plasma behandelten Zellen nachgewiesen werden. Weiterhin wurden strukturelle Schädigungen an der Zellhülle (Zellwand und -membran) festgestellt, die möglicherweise auf Radikalchemie, UV-induzierte Photodesorption und Teilchenbeschuss zurückzuführen sind (s. Abb. 2) [16].

Neben der antimikrobiellen Wirkung können Plasmen auch Endotoxine wie Pyrogene inaktivieren. Dabei handelt es sich um Bestandteile der Zellwand gramnegativer Bakterien, z. B. *Escherichia coli*, die bei einer Zellyse freigesetzt werden und Fieber verursachen können. Endotoxine weisen eine hohe Hitzebeständigkeit auf und sind besonders im klinischen und pharmazeutischen Bereich von Bedeutung. Die Untersuchung der Wirkung von Plasmen auf unterschiedlichste Biomoleküle und Keime wie Prionen, Endotoxine oder Bakterien ist ebenfalls Gegenstand des aktuellen BIODECON-Projektes (EU-KZ 012569).

Der Anteil der einzelnen Wirkmechanismen in einem Plasma wird über externe Parameter gesteuert. Darunter fallen die eingekoppelte Leistung, die Geometrie des Plasmareaktors, das verwendete Prozessgas (z. B. Sauerstoff, Luft, Argon) und natürlich der Gasdruck. Die Leistungsdichte in einem Plasma beeinflusst seine Homogenität (Elektronendichte) und da-

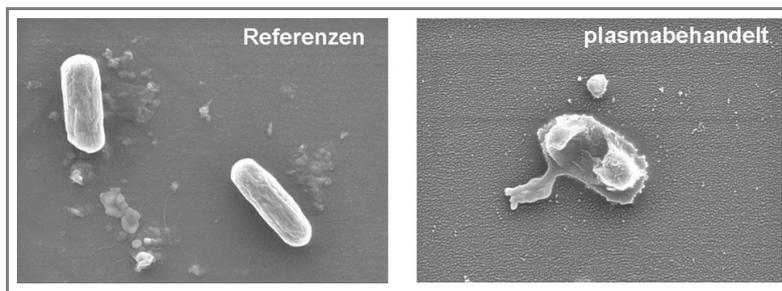


Abbildung 2. REM-Aufnahmen unbehaltener und plasmabehaltener Endosporen von *Bacillus subtilis* (Plasmodul, Prozessgas Sauerstoff, Behandlungszeit 60 s). Es zeigen sich deutlich die strukturellen Veränderungen an den Sporen wie Erosion oder sogar ein Aufplatzen der Hülle [27, 29].

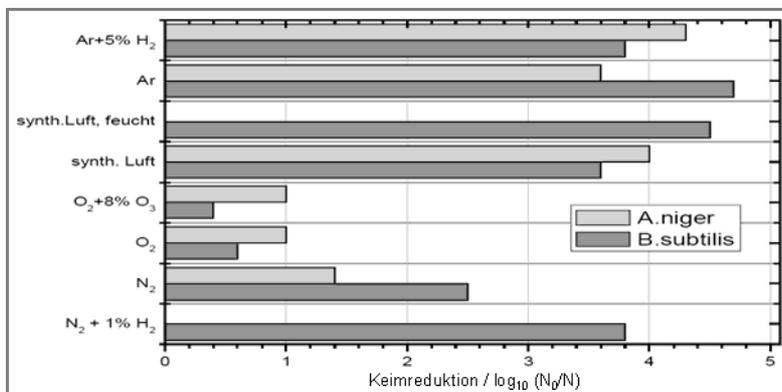


Abbildung 3. Einfluss des Prozessgases auf die Entkeimungseffizienz am Beispiel einer dielektrischen Barrierenentladung (DBE). Als Plasmaparameter wurden eine Behandlungsdauer von 60 s und eine Leistung von etwa 300 W gewählt [28].

mit seine Wirkungsweise. Eine Variation des Prozessgases hingegen führt zu Veränderungen des Strahlungsspektrums und der reaktiven Spezies, was Auswirkungen auf die Plasmachemie und die antimikrobielle Wirkung hat (s. Abb. 3).

Luftplasmen z. B. weisen nur eine geringe Strahlungsstärke im UV-Bereich kleiner 300 nm auf, dafür sehr reaktive Sauerstoff- und Stickstoffspezies wie atomaren Sauerstoff (O), Ozon (O₃), Hydroxylradikale (OH) oder Stickoxide (NO_x). Im reinen Sauerstoffplasma hingegen entsteht im Wesentlichen nur Ozon.

3 Plasmasysteme

Für die technische Erzeugung von Plasmen durch Einkopplung elektrischer oder elektromagnetischer Energie existieren mittlerweile diverse Systeme. Maßgebend ist dabei neben dem Gasdruck, wie das elektrische Feld, aus dem die freien Elektronen die Energie aufnehmen, im Reaktor erzeugt wird. Dies erfolgt in der Regel über Gleich- oder Wechselstrom. Bei Verwendung von Wechselstrom stehen z. B. unterschiedliche international zugelassene Frequenzen zur Verfügung, wie der Hochfrequenzbereich mit 13,56 MHz bzw. 27,12 MHz und der Mikrowellenbereich mit 2,45 GHz. Aus physikalischer Sicht bieten sich weit mehr Frequenzen an, die jedoch aus verschiedenen technischen Gründen bisher wenig genutzt werden.

Während die Energie bei Gleichstrom über metallische Elektroden eingebracht wird, kann die Wechselstromkopplung elektrodenlos erfolgen. Hochfrequenzplasmen können sowohl mit Kondensatorplatten (kapazitive Kopplung) betrieben werden als auch durch Einkoppeln eines elektromagnetischen Feldes über eine Spule (induktive Kopplung) [12]. Jede der genannten Methoden hat ihre Vorzüge und Nachteile und beeinflusst die reaktiven Eigenschaften eines Plasmas. Diese müssen für die jeweilige praktische Anwendung charakterisiert und betrachtet werden.

Die Plasmatechnologie im Bereich der Packstoffentkeimung kann für unterschiedlichste Verpackungsgeometrien eingesetzt werden. Je nach System können Flachsubstrate wie Folien, Filme, Platinen oder dreidimensionale Körper wie Flaschen verschiedener Größe, Verschlüsse oder Becher behandelt werden.

3.1 Barrierenentladung

Eine spezielle Variante zur Erzeugung eines Atmosphärendruckplasmas mit niedriger

Temperatur stellt die dielektrische Barrierenentladung (DBE) dar – auch stille Entladung genannt. Dieser Entladungstyp ist für die Entkeimung von flachen Substraten wie Tiefziehfolien oder Platinen geeignet. Der Aufbau besteht aus einer Hochspannungselektrode mit einer dielektrischen Schicht (Aluminiumoxid, Quarz) und einer Erdelektrode. Dazwischen befindet sich ein Spalt von variabler Breite (mm bis cm), der mit einem Prozessgas wie Luft gespült wird. Die zu behandelnde Probe wird auf die Erdelektrode platziert. Durch das Anlegen einer mittelfrequenten Hochspannung (typisch 10 – 50 kHz) zündet im Spalt ein nichtthermisches Plasma, das aus mehreren tausend Mikroentladungen – den sog. Plasmafilamenten – besteht. Voraussetzung hierfür sind wiederum freie Elektronen, die aufgrund von Höhenstrahlung und natürlicher Radioaktivität immer zu einem gewissen Anteil vorhanden sind. Das externe elektrische Feld ermöglicht zwischen den Elektroden Ionisation durch Stoßprozesse, die gemäß der Townsend'schen Näherungsformel zu einer exponentiell zunehmenden Elektronendichte von der Kathode zur Anode führen:

$$N = N_0 \exp(a x) \quad (4)$$

Dieser Vorgang wird auch als Elektronenlawine bezeichnet. Aufgrund ihrer Ladung wandern die entstehenden positiven Ionen zur Kathode und führen dort zur Emission von sog. Sekundärelektronen, denn die Auslösung von Elektronen ist auch durch angeregte Teilchen oder Photonen möglich. Solche Sekundäreffekte werden im zweiten Townsend'schen Ionisationskoeffizienten zusammengefasst (Erzeugung sekundärer Elektronen durch Photoionisation und Elektrodenemission) und gleichen Elektronenverluste durch Rekombination oder Diffusion aus. Dies führt letztlich zur Townsend-Zündung und einem elektrischen Durchschlag im Gas, den Mikroentladungen. Das Vorhandensein eines Dielektrikums zwischen beiden Elektroden ermöglicht, dass die Entladungen an einer Vielzahl statistisch gleich verteilter Punkte stattfinden können [18].

Dabei handelt es sich um leitfähige Plasmakanäle hoher Elektronendichte (ca. $10^{14}/\text{cm}^3$) mit einem Durchmesser von je ca. 200 μm und einer Lebensdauer im Nanosekunden-Bereich. Aufgrund der kurzen Lebensdauer der Plasmafilamente wird die Generierung eines nichtthermischen Plasmas ermöglicht, da innerhalb der kurzen Zeit und aufgrund der geringen Abmessungen keine Thermalisierung der Schwerteilchen durch die hochenergetischen Elektronen erfolgen kann. Innerhalb der

Die Plasmatechnologie im Bereich der Packstoffentkeimung kann für unterschiedlichste Verpackungsgeometrien eingesetzt werden.

Filamente entstehen die plasmaspezifischen Wirkmechanismen (UV-Strahlung, Radikale, Teilchenbeschuss) unmittelbar über der Probe. Die Mikroentladungen sind statistisch über die gesamte Elektrodenfläche verteilt, so dass eine gleichmäßige Plasmabehandlung der kompletten Probenoberfläche gewährleistet wird. Auch der Gasfluss durch den Spalt führt zu einer Bewegung der Filamente über die Wirkungsfläche und trägt zur Homogenität bei. Barrierenentladungen werden z. B. für die Oberflächenmodifikation, Abgasbehandlung oder die Ozonerzeugung eingesetzt. Aufgrund des einfachen Funktionsprinzips und der Verwendung unter Atmosphärendruck erlangen sie einen immer größeren Stellenwert in der angewandten Plasmaforschung und der praktischen Anwendung.

3.2 Kaskadierte Barrierenentladung

Basierend auf dem Prinzip der dielektrischen Barrierenentladung hat das Fraunhofer-Institut für Lasertechnik (ILT) eine Modifikation speziell für die Entkeimung von Packstoffen

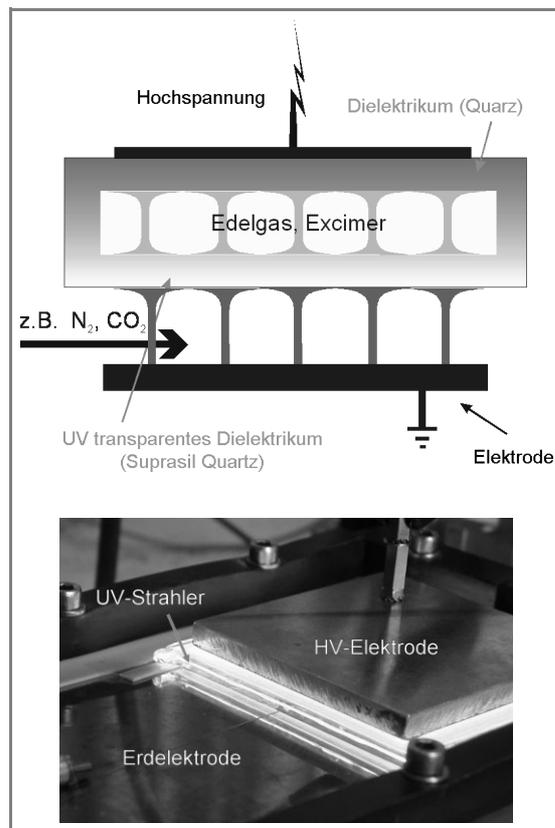


Abbildung 4. Schema der kaskadierten Barrierenentladung (CDBD) die am Fraunhofer ILT entwickelt wurde. Dieses System ermöglicht eine effiziente nichtthermische Entkeimung von flachen Packstoffen durch Kombination eines reaktiven Gasplasmas mit einem Excimer-Strahler.

entwickelt – die kaskadierte Barrierenentladung oder CDBD (cascaded dielectric barrier discharge) [19, 20]. Das Novum an diesem Aufbau ist ein Excimer-Strahler zwischen den Elektroden, der die Funktion des Dielektrikums übernimmt (s. Abb. 4). Dieser Strahler ist ein geschlossenes System aus reinen Suprasil-Quarzplatten, das mit einer Mischung aus Edelgas und Halogen gefüllt ist. Bei Anlegen einer Spannung emittiert der Excimer-Strahler durch Anregungsvorgänge schmalbandige UV-Strahlung bestimmter Wellenlänge. Somit liegt im Entladungsspalt eine Kombination aus direktem Plasma und zusätzlicher UV-Strahlung vor, die die Packstoffe sehr effizient im Sekundenbereich entkeimt. Durch Variation der Gasmischung können unterschiedliche Wellenlängen erzeugt werden (z. B. Xe – 172 nm, KrCl – 222 nm, XeBr – 282 nm).

Die zusätzliche UV- bzw. VUV-Strahlung vom Excimer erhöht insgesamt auch die Homogenität des Plasmas im Spalt, was allgemein als Joshi-Effekt bekannt ist [21], da die Quantenenergien der UV- und insbesondere VUV-Photonen zur Ionisation vieler Molekülgase geeignet sind (Sekundärionisation). In Laborversuchen hat sich der XeBr-Strahler mit einer emittierten Wellenlänge von 282 nm als sehr wirkungsvoll erwiesen. Bei Betrachtung der Absorptionsmaxima von Biomolekülen wie Proteinen (280 nm) und DNA (260 nm) wird ersichtlich, dass bei diesem Wellenlängenbereich zelluläre Schäden verstärkt auftreten [17].

Die Eignung verschiedener Plasmaquellen, unter anderem der kaskadierten Barrierenentladung, für die Entkeimung von Packstoffen wurde im Rahmen eines Projektes des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) grundlegend untersucht (Grundlegende Erforschung plasmagestützter Verfahren zur Entkeimung von Packstoffen für Lebensmittel, FKZ 13N7602ff.).

Die Entkeimungseffizienz der kaskadierten Barrierenentladung mit Luft als Prozessgas und einem 282-Excimer-Strahler wurde an einem breiten Spektrum unterschiedlicher Mikroorganismen erforscht (s. Abb. 5). Darunter fallen unter anderem Vertreter pathogener Keime sowie spezielle Testkeime mit besonderen Resistenzen, Sporenbildner und Schimmelpilze. Für die Applikation in der industriellen Praxis ist diese Bandbreite erforderlich, da die Plasmawirkung auf unterschiedlichen Mechanismen beruht und noch wenig bekannt ist über das Resistenzverhalten der Mikroorganismen in verschiedenen Plasmen. Die empirischen Entkeimungsdaten der kaskadierten Entladung haben gezeigt, dass sich alle bisher

geprüften Keime in weniger als 5 s um mindestens fünf Zehnerpotenzen abtöten lassen und dass das für die Lebensmittelindustrie essentielle 12-D-Konzept bei *Clostridium botulinum* bereits nach 2 s erfüllt ist (Prozessgas: Luft, Leistung: ca. 130 W). Das 12-D-Konzept fordert eine Reduktion der Ausgangskeimzahl von *C. botulinum* um 12 Zehnerpotenzen pro mL, die der maximal möglichen Keimdichte entspricht.

Besonders widerstandsfähig im Plasma haben sich die Sporen vom Schimmelpilz *Aspergillus niger* erwiesen (s. Abb. 5). Als Ursache hierfür konnte neben der schwarzen Pigmentierung auch die äußere Sporenstruktur mancher *A. niger*-Stämme gefunden werden. Versuche am Fraunhofer IVV haben gezeigt, dass die *A. niger* DSM 1957-Sporen mit glatter Oberfläche schneller im Plasma abzutöten sind als *A. niger* DSM 1988 Sporen mit gezackter Hülle.

Eine Effizienzsteigerung bei der Inaktivierung von *A. niger*-Sporen kann u. a. durch Variation des Prozessgases oder des Excimerstrahlers erreicht werden.

Voraussetzung für den industriellen Einsatz der Plasmaentkeimung ist der Erhalt wesentlicher Packstoffeigenschaften, z. B. Gasdurchlässigkeit oder Siegfähigkeit. Die Untersuchungen im Rahmen des BMBF-Projektes (FKZ 13N7602ff.) erstreckten sich auf lebensmittelrelevante Kunststoffe, u. a. Polyethylenterephthalat (PET), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) oder PE-Verbunde. Diese wurden Plasmabehandlungen unterzogen und auf verschiedene Eigenschaften bzgl. ihrer Modifikation im Plasma hin untersucht. Die experimentellen Plasmamparameter wurden so gewählt, dass mindestens eine Inaktivierung von fünf Zehnerpotenzen der Endosporen von *Bacillus subtilis* innerhalb von zehn Sekunden erreicht werden konnte. Dabei zeigten sich bei charakteristischen Packstoffparametern, z. B. der Siegelnahtfestigkeit, Gasdurchlässigkeit, Benetzbarkeit oder dem Gehalt flüchtiger aromatischer Bestandteile, nach Optimierung der Plasmen keine signifikanten Veränderungen – bei gleichzeitig hoher Entkeimungsrate. Da es sich bei der Plasmatechnik allgemein um ein Oberflächenverfahren mit geringer Eindringtiefe handelt, sind gravierende Veränderungen der Polymerstruktur bei kurzen Behandlungszeiten kaum zu erwarten.

Das langfristige Ziel ist die Integration der kaskadierten Barrierenentladung in bestehende Industrie- oder Förderanlagen, um eine kontinuierliche Entkeimung bzw. Sterilisation von Packstoffbahnen zu ermöglichen. Die Umsetzung auf den Industriemaßstab stellt also den nächsten Schritt dar.

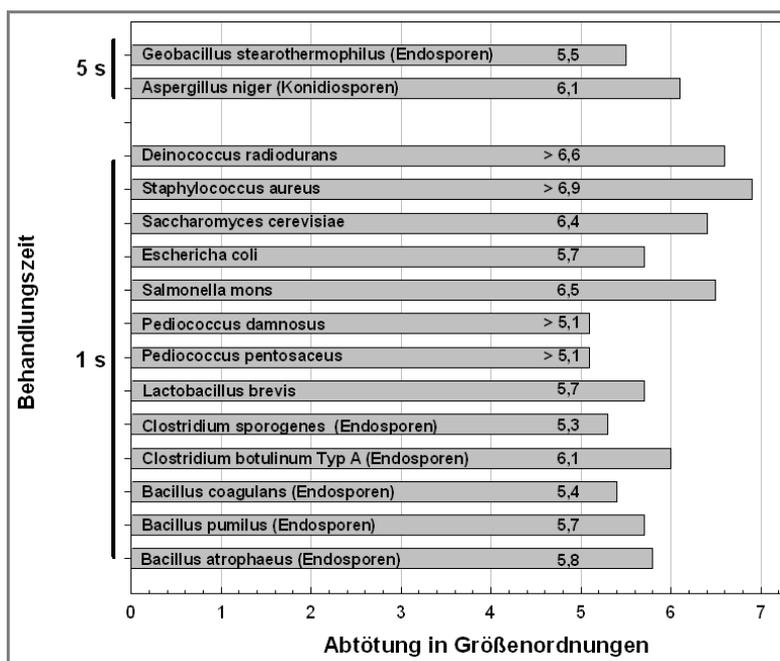


Abbildung 5. Entkeimungseffizienz der am Fraunhofer ILT entwickelten CDBD mit einem 282-nm-Xe-Br-Excimer-Strahler und Luft als Prozessgas. Die Versuche erfolgten unter gleichen Bedingungen, d. h. es wurde keine spezielle Optimierung der Entkeimungsleistung gegenüber bestimmten Testkeimen durchgeführt. Die eingekoppelte Leistung betrug etwa 130 W [27, 29].

3.3 Mikrowellen-Reaktor

Für die Entkeimung von dreidimensionalen Körpern wie PET-Flaschen eignet sich ein Mikrowellen-Reaktor, der im Rahmen eines BMBF geförderten Projektes (Grundlagen zur Entkeimung und zur Diffusionssperre von nicht druckstabilen Hohlkörpern durch Mikrowellenplasma, FKZ 13N7633ff.) am Lehrstuhl für Allgemeine Elektrotechnik und Plasmatechnik der Ruhr-Universität Bochum betrieben wird (s. Abb. 6). Dabei handelt es sich um ein Niederdruckplasma mit einem Arbeitsdruck von etwa 10 Pa, also einem vakuumgestützten Verfahren. Die Plasmaanregung erfolgt über die Einstrahlung von Mikrowellen, die über eine sog. „Plasmaline™“ (Fa. Mügge) in die evakuierte Flasche geführt werden, wodurch das reaktive Plasma direkt in der Flasche zündet. Da das Vakuum im gesamten Reaktor vorliegt, kommt es nicht zu Verformungen der PET-Flasche. Mit einem Argon-Wasserstoff-Plasma (Leistung: 350 W, Druck: 10 Pa, Gas: Ar + H₂ = 3:1) konnten dabei Entkeimungsraten von fünf Größenordnungen innerhalb von wenigen Sekunden bei verschiedenen Mikroorganismen, z. B. Endosporen von *B. subtilis* oder *Geobacillus stearothermophilus*, nachgewiesen werden [12, 22]. Im gleichen Prozessschritt erfolgt auch der Auftrag von Barrierschichten wie SiO_x auf die Innenwand

Eine Effizienzsteigerung bei der Inaktivierung von *A. niger*-Sporen kann u. a. durch Variation des Prozessgases oder des Excimerstrahlers erreicht werden.

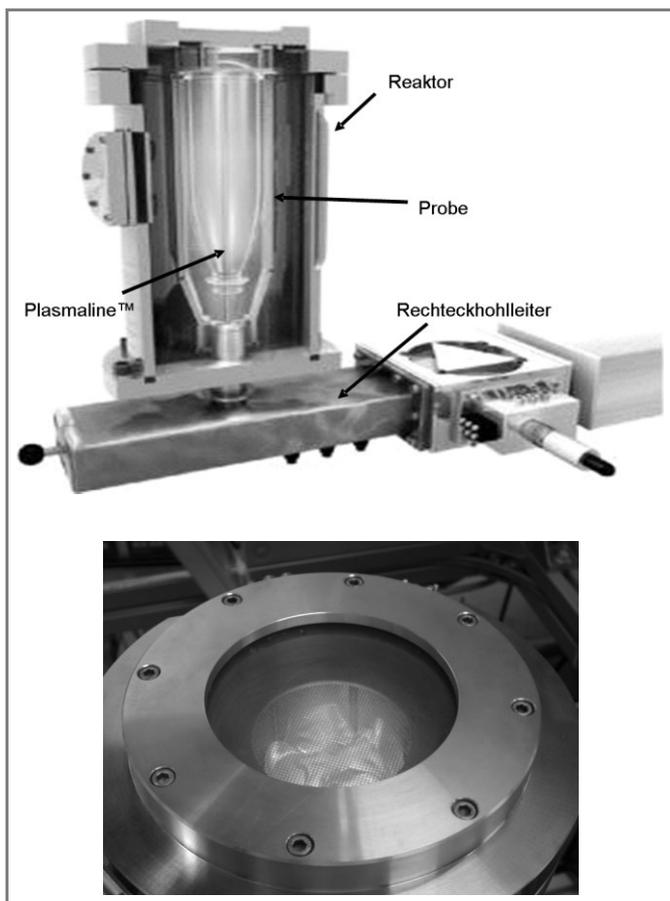


Abbildung 6. Mikrowellen-Reaktor für die Entkeimung und Beschichtung dreidimensionaler Geometrien, der im Rahmen eines BMBF-Projektes am Lehrstuhl für Allgemeine Elektrotechnik und Plasmatechnik der Ruhr-Universität Bochum betrieben und weiterentwickelt wird [30].

Aufgrund der vielseitigen Wirkmechanismen und Synergieeffekte können Plasmen eine effiziente Methode für die sichere Entkeimung bzw. die Inaktivierung biologischer Moleküle auf Oberflächen im Lebensmittel-, Pharma- und Medizinbereich werden.

der Flasche, um Permeationsvorgänge durch den grobporigen Kunststoff zu unterbinden. An diesem Mikrowellen-Reaktor konnte gezeigt werden, dass die Kombination aus gleichzeitiger Entkeimung und Beschichtung effizient und schnell abläuft, ohne das Plasma zwischendurch abzuschalten oder gar das Vakuum zu unterbrechen [23].

4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die vorgestellten Systeme stellen nur eine Auswahl verschiedenster Konzepte für Plasmaanlagen dar, die aktuell für den Einsatz der Packstoffentkeimung im Lebensmittel-, Pharma- und Medizinbereich entwickelt und erforscht werden. Kommerzielle Systeme für die Oberflächenmodifikation mit reaktiven Plasmen wie Korona-Entladungen, Plasma-Jets oder Plasma-Pens sind bereits seit vielen Jahren erhältlich. Aber im Bereich der Plasmasterilisation finden sich nur Systeme für Batch-

Prozesse mit limitierter Probenzahl und relativ langen Behandlungszeiten. Unter dem Begriff Plasmasterilisation werden in der Medizintechnik auch Verfahren angeboten, bei denen es sich um eine Kombination aus Wasserstoffperoxid und Plasma handelt. Die antimikrobielle Wirkung beruht dort größtenteils auf der oxidierenden Wirkung von Wasserstoffperoxid [12].

Bei Betrachtung der Vielzahl an publizierten wissenschaftlichen Ergebnissen zu diversen Plasmaanwendungen weltweit finden sich sehr unterschiedliche Angaben zu der Entkeimungseffizienz und den Behandlungszeiten – von bis zu mehreren Minuten oder sogar Stunden. Das BMBF-Projekt (FKZ 13N7602ff.) zur Erforschung der grundlegenden Wirksamkeit der Plasmen für Entkeimungszwecke hat gezeigt, dass durch Optimierungsvorgänge und – nicht zuletzt auch aufgrund der einfachen Geometrie der Packstoffe – eine schonende Packstoffentkeimung im Sekundenbereich möglich ist [15, 19, 20, 24 – 26].

Besonders die wissenschaftlichen Arbeiten der letzten Jahre belegen, dass Plasmatechnologien das Potenzial und die notwendige Reife aufweisen, um in der industriellen Praxis Anwendung zu finden.

Aufgrund der vielseitigen Wirkmechanismen und Synergieeffekte können Plasmen eine effiziente Methode für die sichere Entkeimung bzw. die Inaktivierung biologischer Moleküle auf Oberflächen im Lebensmittel-, Pharma- und Medizinbereich werden. Als nichtthermisches Verfahren eignen sie sich besonders für thermolabile Materialien wie verschiedenste polymere Kunststoffe.

Der derzeitige Stand der Dinge zeigt, dass die Plasmatechnologie aus wissenschaftlicher Sicht für die Entkeimung (Keimreduktion) von Verpackungen hervorragend geeignet ist. Plasmen haben aber auch das Leistungsvermögen, sich als neues Sterilisationsverfahren in der Aseptik zu etablieren. Die Eignung für die Aseptik hängt letztendlich von den Anforderungen an die Entkeimungsleistung ab, die je nach Sterilisationsverfahren unterschiedlich sind und für Plasmaanlagen erst noch erarbeitet und standardisiert werden müssen. Eine Aussage über die Skalierbarkeit und das Verhalten unter praktischen Bedingungen ermöglicht nur der Einsatz im industriellen Maßstab. Deshalb ist es notwendig, bestehende Plasmasysteme in Abfüllanlagen zu integrieren. Denn erst der Wissenstransfer zwischen Forschung und Industrie ermöglicht die Umsetzung von Laborgeräten in kommerzielle Industrieanlagen und damit einen denkbaren Erfolg der Plasmatechnologie als neuartiges Verfahren der Packstoffentkeimung.

Die Autoren danken Dr. Willi Neff vom Fraunhofer-Institut für Lasertechnik (ILT) in Aachen und Prof. Dr. Awakowicz vom Lehrstuhl für Allgemeine Elektrotechnik und Plasmatechnik (AEPT) der Ruhr-Universität Bochum für ihre freundliche Unterstützung. Die Arbeiten wurden teilweise gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (FKZ 13N7602ff. und FKZ 13N7633ff.).

Eingegangen am 29. Juni 2006

Formelzeichen

m	[kg]	Masse der Partikel
k	[J/K]	Boltzmann-Konstante
T	[K]	Temperatur
v	[m/s]	Geschwindigkeit
σ	[m ²]	Wirkungsquerschnitt
N	[m ⁻³]	Teilchenzahldichte
a	[m ⁻¹]	1. Townsend'scher Ionisierungskoeffizient
X	[m]	Entladungstrecke

Prof. Dr. H. C. Langowski,

M. Sc. Dipl.-Ing. (FH) P. Muranyi

(peter.muranyi@ivv.fhg.de),

Dipl. Biol. Joachim Wunderlich,

Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV), Giggenhauserstraße 35, D-85354 Freising, Germany.

Literatur

- [1] J. Wunderlich, P. Muranyi, M. Dobosz, *Verpack.-Rundsch.* **2006**, 2, 57.
- [2] *Hygienische Abfüllmaschinen für flüssige und pastöse Nahrungsmittel – Kategorisierung und typische Anwendungsfelder*, VDMA-Fachverbandschrift Nr. 2, VDMA, Frankfurt **2000**.
- [3] *Aseptische Verpackungsmaschinen für die Nahrungsmittelindustrie – Mindestanforderungen und Rahmenbedingungen für einen bestimmungsgemäßen Betrieb*, VDMA-Einheitsblatt 8742, VDMA, Frankfurt **1996**.
- [4] B. Wilke, *ZFL* **1996**, 47 (1/2), S. 24.
- [5] MD. I. A. Ansari, A. K. Datta, *Trans. Inst. Chem. Eng., Part C* **2003**, 81, 57.
- [6] Isotron, *Cleanroom Technol.* **2005**, 16.
- [7] J. Moreira et al., *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 235, 151.
- [8] W. P. Menashi, *US Patent* 3 383 163, **1968**.
- [9] H. Conrads, M. Schmidt, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2000**, 9, 441.
- [10] M. Moisan et al., *Vide: Sci., Tech. Appl.* **2001**, 12.
- [11] H. Czichos, *Hütte – Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*, 31. Auflage, Springer Verlag, Berlin **2000**.
- [12] P. Awakowicz, G. Keil, *Vak. Forsch. Prax.* **2001**, 5, 294.
- [13] M. Moisan et al., *Int. J. Pharm.* **2001**, 226, 1.
- [14] M. Laroussi, *Plasma Processes Polym.* **2005**, 2, 391.
- [15] J. Feichtinger, A. Schulz, M. Walker, U. Schuhmacher, *Surf. Coat. Technol.* **2003**, 174-175, 564.
- [16] M. Moisan et al., *Pure Appl. Chem.* **20020**, 74 (3), 349.
- [17] H. G. Schlegel, *Allgemeine Mikrobiologie*, 6. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart **1985**, 445.

Horst-Christian Langowski, geboren 1954, studierte bis 1980 Physik an der Universität Hannover. Von 1981 bis 1991 arbeitete er als Entwicklungsingenieur und Projektmanager im Philips-Unternehmensbereich auf dem Gebiet optischer Speichermedien (CD, ...). Parallel promovierte er von 1985 bis 1989 an der Universität Hannover. Seit 1991 ist er am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung tätig, wo er 1992 Abteilungsleiter und 1997 stellvertretender Institutsleiter wurde. Von 2000 bis 2003 war er Sprecher des Fraunhofer-Verbundes „Polymere Oberflächen“, seit 2004 ist er Institutsleiter. Von 1995 bis 2003 war er an der TU München Lehrbeauftragter für Verpackungstechnik (Fakultät für Maschinenwesen), seit November 2003 ist er Lehrstuhlinhaber für Lebensmittelverpackungstechnik (Wissenschaftszentrum Weihenstephan).



Peter Muranyi, geboren 1977 in Freising, studierte von 1995 bis 2000 Lebensmitteltechnologie (FH) an der TU München-Weihenstephan. Danach absolvierte er von 2001 bis 2003 das Aufbaustudium Technologie und Biotechnologie der Lebensmittel an der TU München-Weihenstephan. Seit 2003 arbeitet er an seiner Doktorarbeit zur Thematik „Plasmaentkeimung von Packstoffen“ am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung in der Abteilung Lebensmitteltechnologie.



Joachim Wunderlich, geboren 1962 in Marktleuthen, studierte Mikrobiologie und Biotechnologie in Würzburg. Seit 1990 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung und leitet dort den Bereich Mikrobiologie. Arbeitsschwerpunkte sind die Entwicklung innovativer Oberflächen-Entkeimungsmethoden, die Validierung von Aseptikanlagen und hygienischen Abfüllanlagen, die Packstoffmikrobiologie sowie Hygiene-Assessments.



- [18] F. Holzer, Oxidation von organischen Verbindungen unter Nutzung von porösen und unporösen Feststoffen im nichtthermischen Plasma, *Dissertation*, Martin Luther Universität Halle-Wittenberg **2003**.
- [19] M. Heise et al., *Plasma Polym.* **2004**, 9 (1), 23.
- [20] M. Heise, T. Lierfeld, O. Franken, W. Neff, *Plasma Sources Sci. Technol.* **2004**, 13, 351.
- [21] Z. Falkenstein, *J. Appl. Phys.* **1997**, 81 (9), 5975.
- [22] T. K. Subramanyam, R. Schwefel, P. Awakowicz, *Vide* **2002**, 303.
- [23] P. Awakowicz, M. Deilmann, *Rubin* **2006**, 1, 43.
- [24] J. Schneider et al, *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 200, 962.
- [25] P. Muranyi, J. Wunderlich, *Verpack.-Rundsch.* **2005**, 1, 39.
- [26] P. Muranyi, J. Wunderlich, *Lebensmitteltechnik* **2003**, 36 (6), 48.
- [27] P. Muranyi, J. Wunderlich, *Brauwelt* **2005**, 4-5, 103.
- [28] *Forschungsbericht BMBF-Projekt: Grundlegende Erforschung plasmagestützter Verfahren zur Entkeimung von Packstoffen für Lebensmittel*, FKZ 13N7609/9, RWTH Aachen **2003**, 74.
- [29] P. Muranyi, J. Wunderlich, *Brauwelt Int.* **2005**, 23 (5), 338.
- [30] M. Czichon, Charakterisierung und mikrobizide Wirkung von ultravioletter Strahlung aus mikrowellenangeregten Niederdruckplasmen, *Diplomarbeit*, Ruhr-Universität Bochum **2004**, 11.